# Zur Kenntnis der

# ÄTHYLEN-AZO-FARBSTOFFE

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt von

Karl F. H. Riemer

aus London

1938

Bonner Universitäts-Buchdruckerei Gebr. Scheur

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Dilthey

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

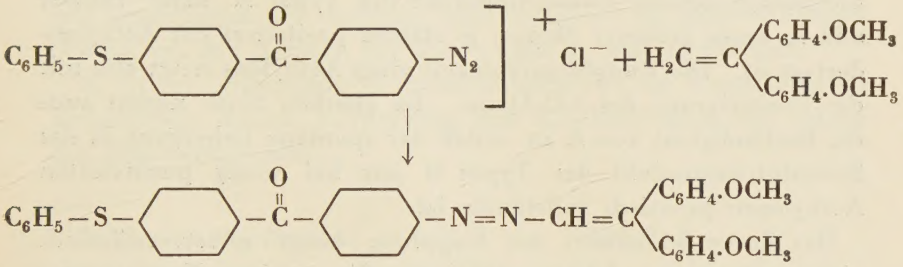
Dem Andenken meiner Tante

**Frau Dr. A. SCHULTE**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

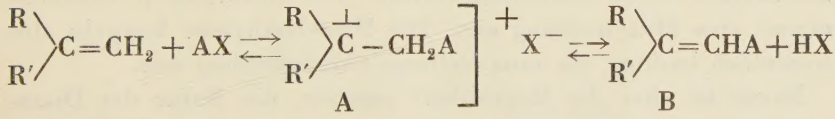
https://archive.org/details/IA41546406_0107

Im Jahre 1929 stellten W. Dilthey und C. Blankenburg [1]) fest, daß Dianisylaethylen mit Phenthiol-benzophenon-diazoniumchlorid unter Bildung eines Aethylenazo-Körpers zu kuppeln vermag:



Das hier verwandte Diazoniumsalz zeichnet sich durch besonders starke Kupplungsfähigkeit aus.

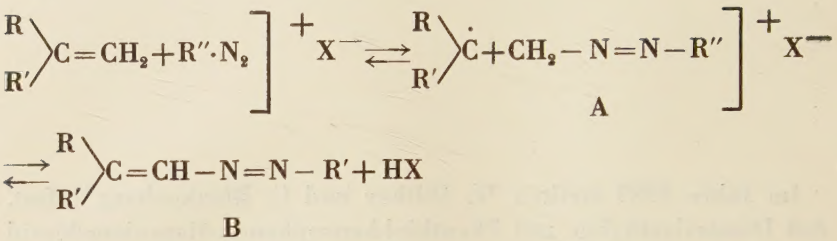
Im Rahmen einer größeren Gruppe von Arbeiten über den Mechanismus der Substitutionsreaktionen untersuchten dann R. Wizinger und B. Cyriax [2]) auf die Beziehungen zwischen Konstitution und Kupplungsfähigkeit bei Aethylenderivaten, insbesondere bei Diarylaethylenen. Sie stellten zunächst fest, daß die Azokupplung einen ganz gleichartigen Verlauf nimmt wie die übrigen Substitutionsreaktionen bei Aethylenderivaten. Diese Substitutionsreaktionen gehen vor sich nach dem allgemeinen Schema:



1) C. Blankenburg, Diss. Bonn 1930.

2) B. Cyriax, Diss. Bonn 1936; dortselbst Angabe weiteren Schrifttums. Siehe ferner R. Wizinger, Z. ang. 1936, 25.

Ganz entsprechend gilt für die Kupplung:



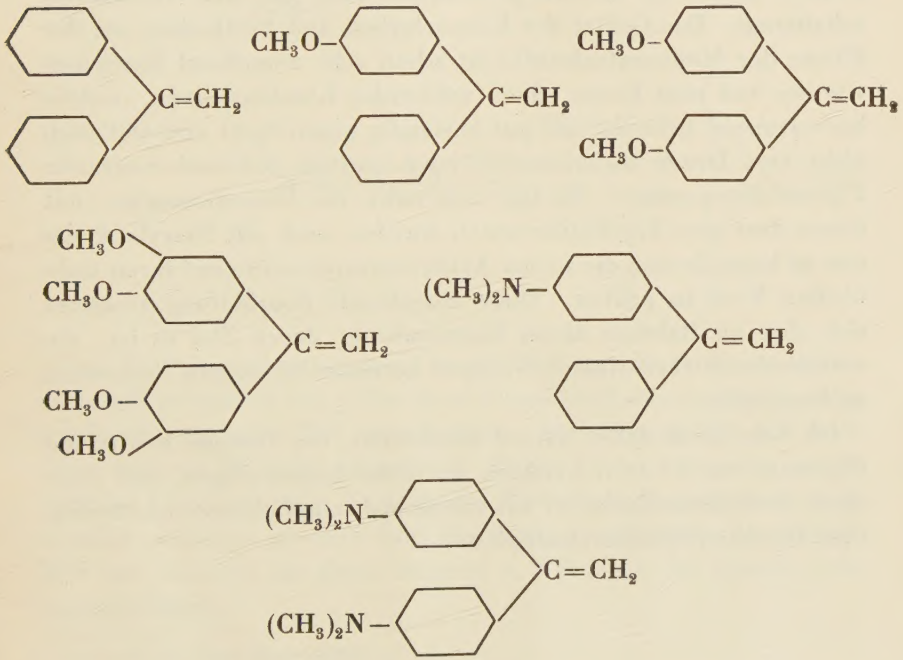
Genau wie bei den Substitutionsreaktionen bildet sich auch hier das nichtionoid-ionoide Zwischenprodukt des Typus A umso rascher und in umso größerer Menge, je stärker positiviert das Aethylenderivat ist. Die Kupplungsfähigkeit eines Aethylens steigt also mit der Positivierung des α-C-Atoms. Im gleichen Sinne nimmt auch die Beständigkeit von A zu, sodaß der spontane Uebergang in das Substitutionsprodukt des Typus B nur bei wenig positivierten Aethylenen praktisch vollständig ist.

Das Zustandekommen der Kupplung hängt selbstverständlich nicht nur von der Additionsfähigkeit der passiven Komponente, sondern auch von derjenigen der aktiven Komponente ab. R. Wizinger und B. Cyriax ließen auf 10 verschieden stark positivierte Aethylenderivate die Diazoniumsalze aus 2,4-Dinitranilin, p-Nitranilin und Anilin unter gleichen Bedingungen einwirken. Das Diazoniumsalz kuppelt rasch und mit guter Ausbeute auch mit ganz schwach positivierten Aethylenen wie Anisylphenylaethylen und sogar mit Diphenylaethylen. Mit diazotiertem Anilin wurden nur bei den stärker positivierten Aethylenen Azofarbstoffe in reinem Zustand erhalten. Doch war auch bei den schwach positivierten Aethylenen deutlich zu beobachten, daß immerhin bis zu einem bestimmten Grade Kuppelung eintrat. Das diazotierte p-Nitranilin nimmt eine Mittelstellung ein. Die Diarylaethylene kuppeln also wesentlich leichter, als ohne weiteres vorauszusehen war.

Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, die Natur des Diazoniumsalzes in weitestem Umfang abzuändern und zu einer sehr großen Zahl von Aethylenazokörpern zu gelangen. Der Weg zu einer neuartigen Gruppe von Farbstoffen ist gewiesen. Aufgabe

der vorliegenden Untersuchung war es nun, das neu erschlossene Gebiet in großen Zügen nach der koloristischen Seite zu umreißen. Die Azofarbstoffe bilden nicht nur hinsichtlich der schier unübersehbaren Zahl von Vertretern, sondern auch hinsichtlich der verschiedenartigen färberischen Anwendungsmöglichkeiten die reichhaltigste aller Farbstoffklassen. Es gibt basische, saure und substantive Azofarbstoffe, ferner Beizen- und Entwicklungsfarbstoffe, sowie schließlich verschiedene Gruppen von Körperfarben in dieser Klasse. Mein Ziel war also, festzustellen, ob sich alle diese färberischen Gruppen wenigstens grundsätzlich auch auf dem Gebiet der Aethylenazofarbstoffe verwirklichen lassen. Die Untersuchung sollte sich beschränken auf einfache Diarylaethylene als passive Komponenten, um den Rahmen der Arbeit nicht zu weit zu spannen.

B. Cyriax untersuchte in seiner Dissertation die Kuppelung von diazotiertem Anilin, p-Nitranilin und 2,4-Dinitranilin mit folgenden Diarylaethylenen:

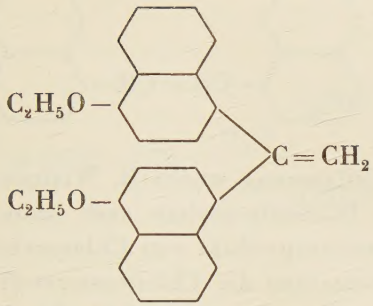


Außerdem zog er noch einige heterozyklische Aethylenderivate heran. Diese sollen, wie gesagt, in meine Untersuchung nicht einbezogen werden.

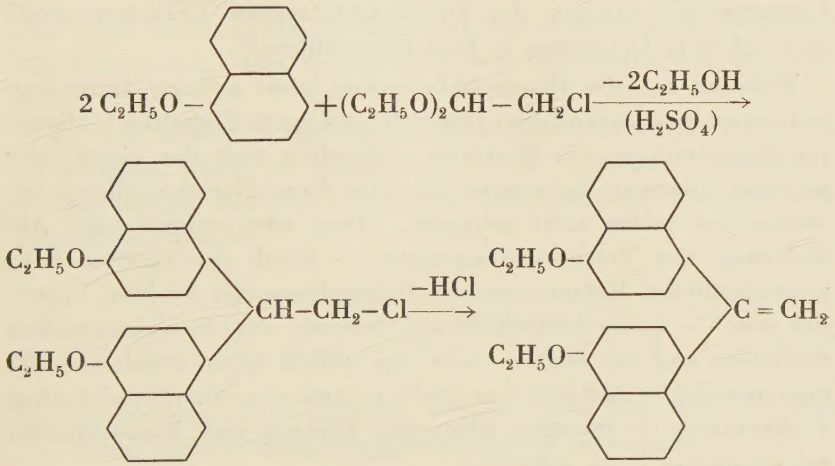
Die aus diesen Aethylenen mit den genannten Diazoniumsalzen erhaltenen Aethylenazofarbstoffe sind sämtlich in Wasser unlöslich. Sie gehören färberisch also zu den K ö r p e r f a r b e n und können demnach, in einem geeigneten Bindemittel fein verteilt, als Druck- oder Anstrichfarbe Verwendung finden oder durch bloße Beimischung zum Färben irgendwelcher Massen dienen, wie z. B. von Kautschuk, Kunstharzen, Kreiden und Oelstiften usw. Soweit diese Farbstoffe in Oelen oder in Alkohol hinreichend löslich sind, können sie für Spirituslacke oder zum Färben von Oelen, Fetten und Schminken in Frage kommen.

Die von B. Cyriax beschriebenen Aethylenazofarbstoffe zeigen sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol, Benzol oder Fetten. Die Farbstoffe aus diazotiertem Anilin sind in diesen Medien durchweg leichter löslich als die aus p-Nitranilin oder gar aus Dinitranilin erhaltenen. Das Gebiet der Körperfarben und Fettfarben aus der Klasse der Monoazofarbstoffe ist schon sehr eingehend bearbeitet worden und man kennt schon zahlreiche Kombinationen, welche hervorragend lichtecht und gut beständig gegen Sprit und Oel sind, nicht vom Druck absublimieren oder sonstige technisch wertvolle Eigenschaften zeigen. Es läge nun nahe, die Diazoniumsalze, mit denen dort gute Ergebnisse erzielt wurden, auch mit Diarylaethylenen zu kuppeln und die neuen Aethylenazopigmente auf ihren technischen Wert zu prüfen. Diese eingehende Bearbeitung verbietet sich aber im Rahmen dieser Untersuchung, deren Ziel es ist, die verschiedenen färberischen Gruppen zunächst in einigen Vertretern zu begründen.

Ich habe mich daher darauf beschränkt, der Gruppe der neuen Pigmente nur e i n e n weiteren Vertreter hinzuzufügen, und zwar einen Aethylenazofarbstoff aus einem bisher unbekannten Aethylen, dem Diaethoxydinaphtylaethylen:

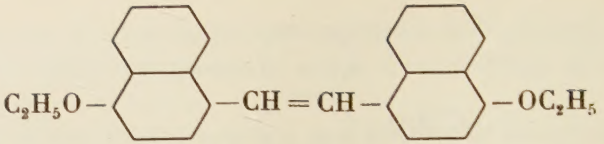


In Anlehnung an ein von R. Wizinger und H. Corr [1]) ausgearbeitetes Verfahren zur Darstellung von Dianisylaethylen versuchte ich folgenden Weg einzuschlagen:



Bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen (näheres s. Versuchsteil) gelingt es, das $\alpha$-Diaethoxydinaphtyl-$\beta$-chloraethan in einer Ausbeute von rund 70% zu erhalten. Aus diesem läßt sich auch Chlorwasserstoff leicht abspalten. Dabei findet aber eine merkwürdige Reaktion statt: Je nach den Versuchsbedingungen entsteht nämlich praktisch gar kein oder nur wenig $\alpha$, $\alpha'$-Diaethoxydinaphtylaethylen, sondern das damit isomere $\alpha$, $\beta$-Derivat, das Diaethoxydinaphtostilben:

1) H. Corr, Diss. Bonn 1932.



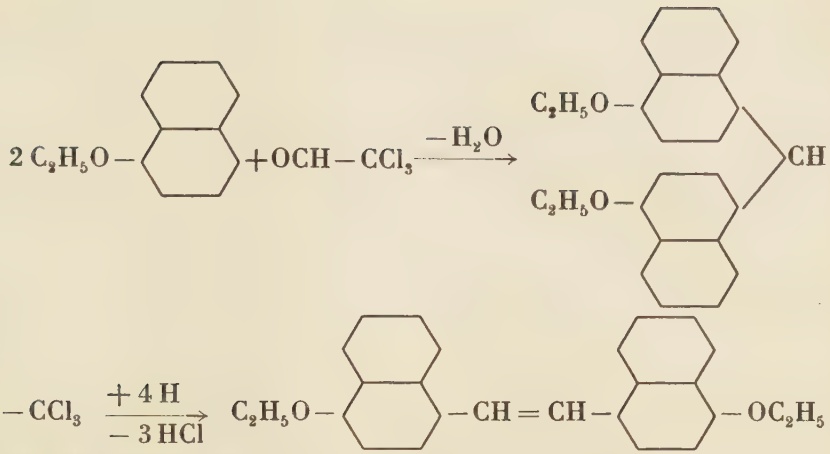
Der gleichen Umlagerung waren R. Wizinger und H. Corr bei der Synthese des Dianisylaethylens auch schon begegnet. Wurde aus dem Kondensationsprodukt von Chlorazetal mit Anisol, dem α, α-Dianisyl-β-chloraethan der Chlorwasserstoff mit methylalkoholischem Kali abgespalten, so entstand α, α-Dianisylaethylen. Wurde dagegen in Aethylalkohol oder in einem noch höher siedenden Lösungsmittel gearbeitet, so wurde das Dimethoxystilben erhalten. Sogar ohne Alkali beim bloßen Erhitzen in einem höher siedenden Lösungsmittel verliert das Dianisylchloraethan Chlorwasserstoff unter glattem Uebergang in Dimethoxystilben [1]).

Während es beim Dianisylchloraethan leicht gelingt, durch Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels und durch Einhalten bestimmter Temperaturen die Reaktion willkürlich nach der einen oder anderen Richtung zu steuern, ist dies beim Diaethoxydinaphtylchloraethan leider nicht gelungen. Trotz sehr weitgehender Abänderung der Versuchsbedingungen — Alkali in verschiedenen Lösungsmitteln, Halogenwasserstoffabspaltung mit Pyridin, Piperidin usw. — wurde bestenfalls ein Gemisch des unsymmetrischen Aethylens und des Stilbens oder das Stilben allein erhalten. Das unsymmetrische Aethylen war leicht anhand einer charakteristischen Farbreaktion — intensive blaugrüne Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure — zu erkennen.

Bemerkenswert ist immerhin, daß nunmehr das Diaethoxydinaphtostilben sehr leicht zugänglich geworden ist. Es genügt, das Diaethoxydinaphtylchloraethan im Amylalkohol ohne Zusatz von Alkali einige Zeit zu erhitzen, um eine quantitative Ausbeute zu erhalten. Bisher war nur folgender Weg bekannt:

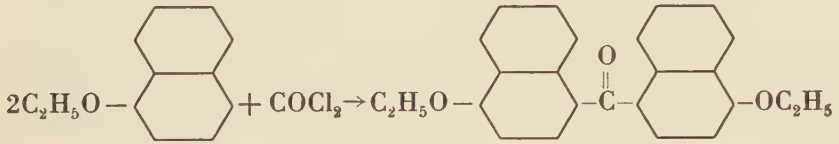
---

1) Diese Umlagerung ist von R. Wizinger und R. Knipp weiter untersucht worden (unveröffentlicht). Aehnliche Umlagerungen sind in der Literatur beschrieben, aber noch nicht in größerem Zusammenhang erforscht worden.

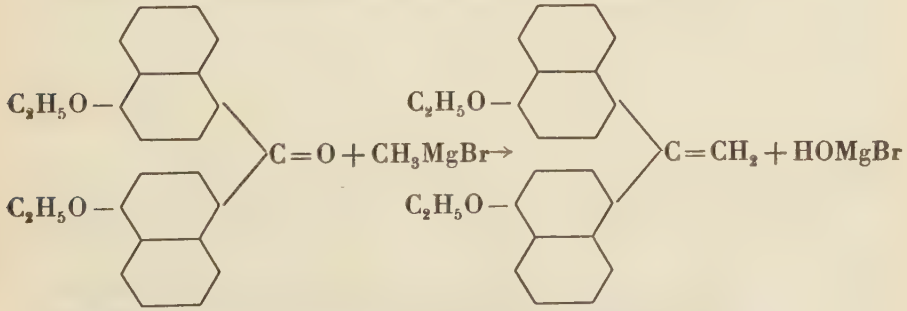


Die letzte Stufe wurde durchgeführt mit verkupfertem Zinkstaub und Ammoniak. Das Verfahren lieferte Ausbeuten von nur rund 20%.

Um nun doch zum unsymmetrischen Diaethoxydinaphtylaethylen zu gelangen, stellte ich zunächst das bisher unbekannte Diaethoxydinaphtylketon dar aus α-Naphtylaethylaether und Phosgen nach Friedel und Crafts:



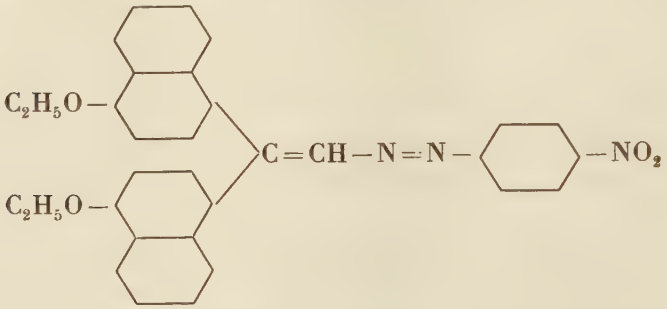
Die Verbindung bildet gelbliche Kristalle vom Smp. 158/59°. Auf das Keton ließ ich Methylmagnesiumbromid einwirken:



Diese Reaktion lieferte eine Ausbeute von rund 80%.

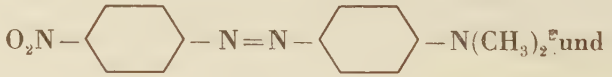
Das Aethylen kristallisiert aus Alkohol in schönen Blättchen vom Smp. 90/91°. In konz. Schwefelsäure löst es sich tief blaustichig grün. Beim Anblasen mit Bromdampf wird es sofort tiefgrün; erst nach längerer Zeit tritt Aufhellung ein (Bildung eines $\beta$-Bromsubstitutionsproduktes und Abspaltung von HBr).

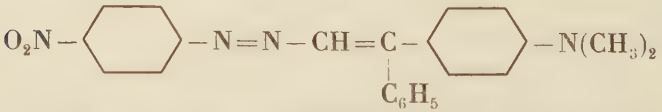
Da das Aethylen naturgemäß in Wasser oder verdünnter Säure unlöslich ist, muß die Kuppelung in Eisessig vorgenommen werden. Die Kuppelung mit diazotiertem p-Nitranilin verläuft glatt und ist in etwa 1½ Stunden beendet. Der Azokörper:



ist ein intensiv rotes Pigment. Die Farbe ist tiefer und ausgiebiger als beim entsprechenden Farbstoff aus Dianisylaethylen.

Die Diarylaethylenazofarbstoffe leiten sich formal von den gewöhnlichen Azofarbstoffen ab durch Eingliederung einer Arylvinylengruppe zwischen Azogruppe und passiver Komponente. So entsprechen sich:





Die Arylvinylengruppe bedingt eine starke Farbvertiefung und Farbintensivierung, die noch gesteigert wird bei Einführung von Auxochromen in den zweiten Arylrest. Infolgedessen gelingt es auch mit einfachen Diazoniumsalzen, tiefe Farbtöne zu erhalten, wie sie bei einfachen Monoazofarbstoffen sonst nicht zu erzielen sind.

In der schon mehrfach angeführten Dissertation von B. Cyriax sind einige sehr interessante Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe eingehender dargelegt. Auf diese Ausführungen sei hier nachdrücklich hingewiesen. Erwähnt sei nur, daß es allein mit den Diazoniumsalzen aus Anilin, p-Nitranilin und 2,4-Dinitranilin möglich ist, nicht nur gelbe und rote, sondern auch violette, blaue, ja sogar grüne Aethylenmonoazofarbstoffe herzustellen.

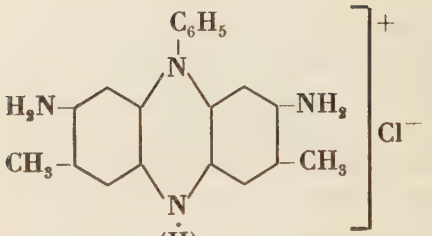
Pigmente sind im Grunde genommen auch die Entwicklungsazofarbstoffe, die seit der Auffindung des Naphtol AS und seiner Verwandten in immer steigendem Maße gebraucht werden. Die Ausfärbungen mit Entwicklungsazofarbstoffen werden bekanntlich in der Weise hergestellt, daß die Faser mit der alkalischen Lösung von Naphtol AS, $\beta$-Naphtol oder einer anderen geeigneten Kupplungskomponente vorbehandelt und dann in die Lösung eines Diazoniumsalzes gebracht wird. Das Färben mit Entwicklungsfarbstoffen kommt aus mehreren Gründen eigentlich nur für Cellulosefasern in Frage. Der Hauptgrund ist der, daß die tierische Faser durch das Alkali des Naphtolatbades schwer geschädigt würde. Da die bisher zur Verfügung stehenden Diarylaethylene sämtlich in Wasser oder Alkali unlöslich sind, ist es einstweilen nicht möglich, in dem üblichen Entwicklungsverfahren mit Aethylenazofarbstoffen zu färben. Doch ist ein Ausbau in dieser Richtung durch Synthese geeigneter Aethylene durchaus möglich. Die Lösung dieses Problems soll von anderer Seite in Angriff genommen werden.

Basische Farbstoffe weisen in ihrer Konstitution folgenden gemeinsamen Zug auf [1]: sie enthalten alle ein farbiges Kation, wie z. B. Kristallviolett (I), Safranin (II), salzsaures Chrysoidin (III).

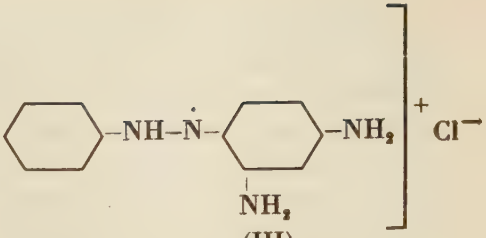
$$\left[(CH_3)_2N-C_6H_4\diagdown\!\!\diagup \dot{C}-C_6H_4-N(CH_3)_2\right]^{+} Cl^-$$
$$(CH_3)_2N-C_6H_4\diagup$$

(I)

1) s. R. Wizinger, Organische Farbstoffe, S. 66 u. XXVIII.



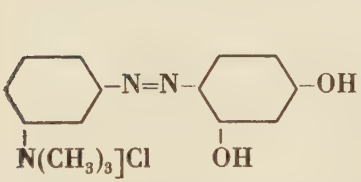
(II)



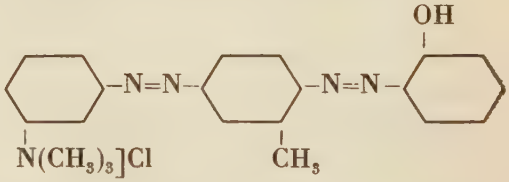
(III)

In diesen Fällen, wie bei allen basischen Farbstoffen der Carbenium- und Azeniumreihe, haben wir es mit Kationen zu tun, in denen das ionoide Zentralatom gleichzeitig Chromophor ist.

Dies braucht aber nicht immer der Fall zu sein. Man kann z. B. eine nicht salzartige farbige Verbindung dadurch zum basischen Farbstoff machen, daß man an eine geeignete Stelle des Moleküls eine quarternäre Ammoniumgruppe einführt. Dies ist beispielsweise der Fall beim Azophosphin (I) und beim Janusrot (II).

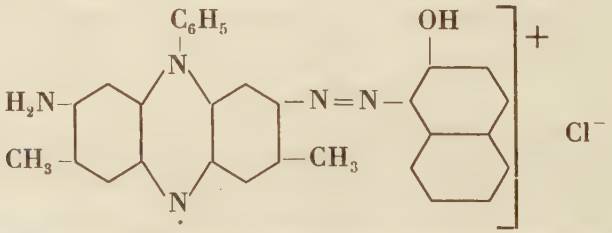


(I)



(II)

In recht interessanter Weise ist der Charakter als basischer Farbstoff hervorgerufen bei einer Gruppe von Azofarbstoffen, welche erhalten werden durch die Diazotierung von Safranin und Kuppelung mit geeigneten Komponenten. Hierhin gehört z. B. das Janusblau aus Safranin und $\beta$-Naphtol.

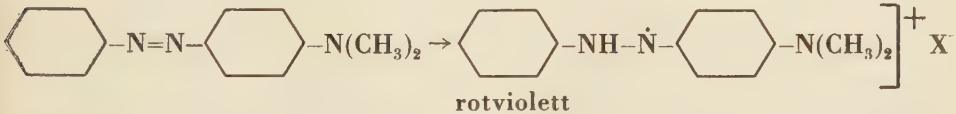


Wir haben hier eine Verschmelzung eines Azofarbstoffs mit einem basischen Diazinfarbstoff vor uns. Der positiv ionoide Azenium-

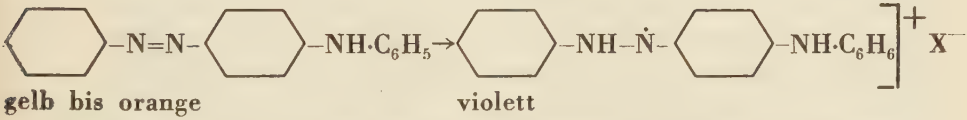
chromophor bedingt gleichzeitig den Charakter als basischen Farbstoff und die für Monoazofarbstoffe ungewöhnliche Farbtiefe und Farbstärke.

Azobenzolderivate geben mit Säuren tieffarbige Anlagerungsverbindungen. Dabei lagert sich die Säure so an die Azogruppe an, daß das H-Atom koordinativ an das eine N-Atom gebunden wird. Während das Säureanion ionoid addiert wird von dem N-Atom, welches dem auxochromhaltigen Benzolkern benachbart ist:

blaurot



rotviolett

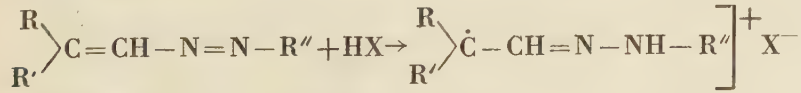


gelb bis orange violett

Es entstehen also Phenylaminoazeniumsalze [1]). Auf die Bildung derartiger Azeniumsalze ist der Farbumschlag der Indikatoren der Azoreihe mit Säuren zurückzuführen.

In den meisten Fällen wird durch starkes Verdünnen mit Wasser die Säure wieder abgespalten unter Rückbildung des hellerfarbigen Azokörpers. Nur in einzelnen Fällen wie beim Chrysoidin und beim Bismarckbraun sind die Salze beständig genug, um als basische Azofarbstoffe Verwendung finden zu können. Die Gruppe der basischen Azofarbstoffe dieses Typs weist also nur ganz wenige Vertreter auf.

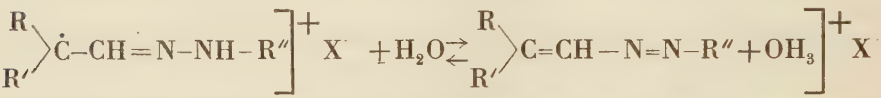
Auch die Aethylenazofarbstoffe bilden mit Säuren sehr tieffarbige Salze.



1) R. Wizinger, Org. Farbstoffe, S. 56.

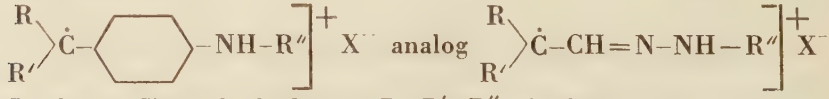
In diesen Säureanlagerungsprodukten liegt eine neuartige Farbstoffklasse vor. Während bei der Addition von Säure an einen einfachen Azofarbstoff ein Azeniumsalz entsteht, haben wir es hier mit einer besonderen Gruppe von Carbeniumsalzen zu tun. Chromophor ist hier das positiv-ionoide Carbenium-C-Atom. An diesem befinden sich die gleichen oder verschiedene Reste R, sowie eine Azomethingruppe —CH=N—, die ihrerseits das positivierende Auxochrom —NHR′ trägt. Die neuartigen Farbsalze sind somit als Diaryl-arylamino-azomethin-carbeniumsalze zu bezeichnen.

In wässeriger Lösung zerfallen diese Farbsalze bis zu einem gewissen Gleichgewicht in Diarylaethylenazokörper und hydratisierte Säure:



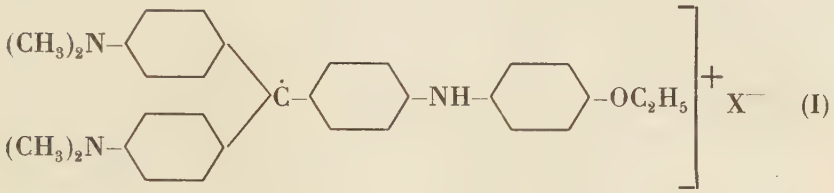
Das Gleichgewicht liegt umso mehr auf der Seite des Carbeniumsalzes, je stärker positiviert das Ausgangsaethylen war. Bei Farbstoffen aus Diphenyl-, Anisylphenyl-, Dianisyl- und Diveratrylaethylen ist die Säure durchweg so locker gebunden, daß mit Wasser praktisch vollständiger Zerfall eintritt. Bei manchen Farbstoffen aus Dimethyhaminodiphenylaethylen und bei den meisten aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen erfolgt nur teilweise Aufspaltung. Durch Zusatz einer geringen Menge Säure, wie sie beim Färben mit basischen oder mit sauren Farbstoffen üblich ist, kann die Zersetzung soweit hingehalten werden, daß sich diese Carbeniumsalze nach den gewöhnlichen Färbevorschriften auf der Faser fixieren lassen.

Diese Farbstoffklasse leitet sich formal von den Triphenylmethanfarbstoffen — und zwar solchen mit einer Arylaminogruppe als Auxochrom — ab durch Ersatz eines Phenylkernes durch die Azomethingruppe:

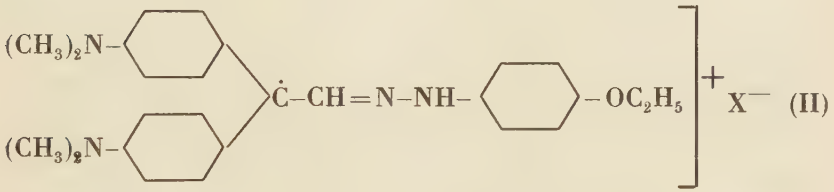


In diesen Formeln bedeuten R, R′, R″ gleiche oder verschiedene aromatische Reste.

Wenngleich bisher nur wenige völlig entsprechende Vergleichsfarbstoffe vorliegen, läßt sich doch schon sagen, daß der optische Wert der Azomethingruppe demjenigen einer Phenylgruppe in etwa entspricht, vielleicht sogar höher ist. Farbstoff I ist blau, Farbstoff II grünstichig-blau:



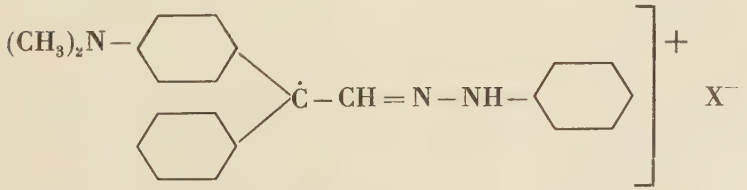

(I)



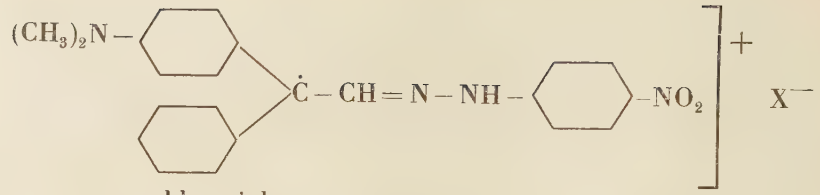

(II)

Farbstoff I wird erhalten durch Umsatz von p-Chlor-malachitgrün mit p-Phenitidin, Farbstoff II durch Kuppeln von Tetramethyldiaminodiphenylaethylen mit diazotiertem p-Phenitidin (s. u.).

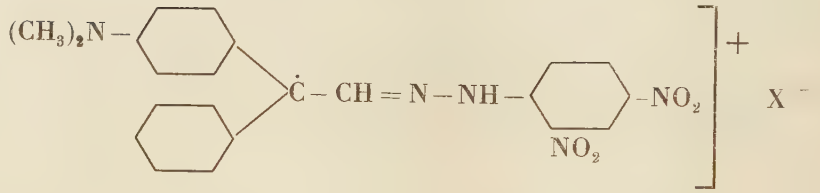
In der Arbeit von B. Cyriax sind, wie schon angedeutet, die Kuppelungsprodukte von diazotiertem Anilin, p-Nitranilin und 2,4-Dinitranilin mit Dimethylaminodiphenylaethylen und Tetramethyldiaminodiphenylaethylen beschrieben, und zwar sowohl die freien Aethylenazofarbstoffe wie ihre Säureadditionsprodukte, also die entsprechenden Diarylazomethincarbeniumsalze:



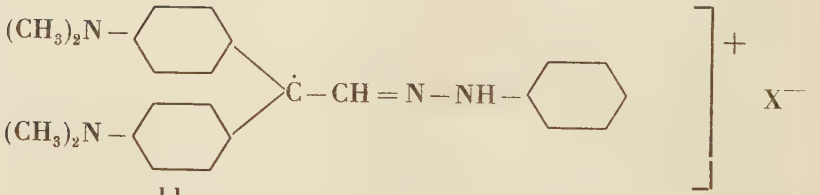

grünstichig-blau



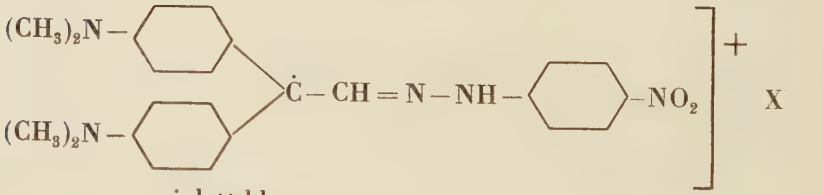

blau-violett



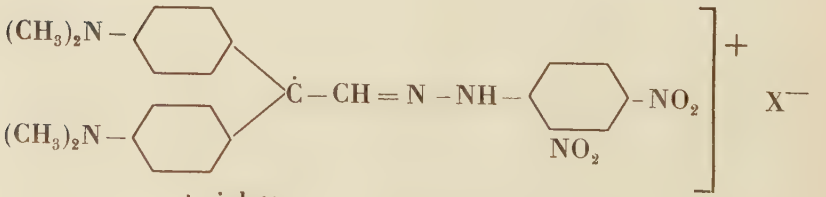

rot




blau




violett-blau

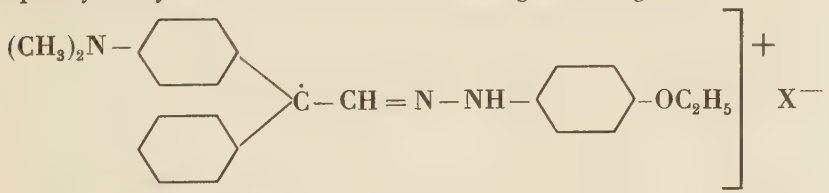



rot-violett

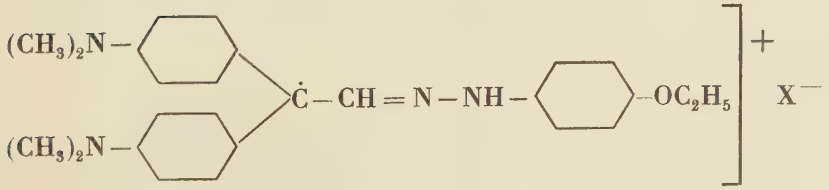
Es ergibt sich, daß die Einführung von Nitrogruppen in beiden Farbstoffreihen hypsochrom wirkt. Die gleiche Erscheinung beobachten wir übereinstimmend auch bei den Farbstoffen aus allen bisher untersuchten Aethylenen. Die Phenylaminogruppe ist ein positivierendes Auxochrom. Es leuchtet ein, daß die negativierende Nitrogruppe die positivierende Wirkung dieses Auxochroms schwächt, d. h. das Auxochrom $-NH-C_6H_5$ (eine hypsochrome Wirkung) ist stärker wirksam als $-NH-C_6H_4-NO_2$ und vor allem als $-NH-C_6H_3(NO_2)_2$. Bemerkenswert ist, daß die Farbunterschiede bei den Farbsalzen aus Dimethylaminodiphenylaethylen viel bedeutender sind (rot, blau-violett, grünstichig-blau) als bei denjenigen aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen (rot-violett, violett-blau, blau).

Da die Einführung der negativierenden Nitrogruppe in das Auxochrom $-NH-C_6H_5$ in den Farbsalzen eine hypsochrome Wirkung hervorruft, wurde der Schluß gezogen, daß die Einführung positivierender Gruppen wie $-OCH_3$, $OC_2H_5$, $-N(CH_3)_2$ einen bathochromen Effekt hervorrufen dürfe.

Ich kuppelte daher die beiden Aethylene zunächst mit diazotiertem p-Phenitidin. Tatsächlich wurde das erwartete Ergebnis gefunden. In der Reihe des Dimethylaminodiphenylaethylens bewirkt die Einführung der Aethoxygruppe eine Farbvertiefung von grünstichig-blau nach rein grün, in der Reihe des Tetramethyldiaminodiphenylaethylens von blau nach schwach grünstichig-blau:



rein grün



blau (etwas grünstichig)

Wiederum ist die Farbvertiefung bei den Farbstoffen mit nur einer Dimethylaminogruppe bedeutender als bei dem Farbstoff mit zwei Dimethylaminogruppen. Auf diese interessante Frage soll jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden [1]).

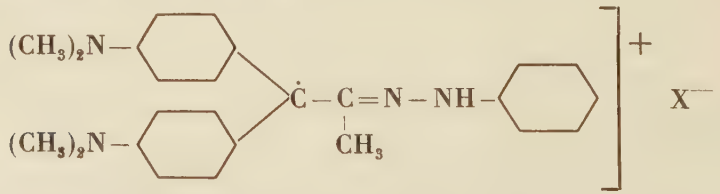
Der Farbstoff mit einer Dimethylaminogruppe zerfällt in wässeriger Lösung weitgehend in Säure und den freien Aethylenazokörper. Er ist daher nicht ohne weiteres als basischer Farbstoff brauchbar. Dagegen ist das Farbsalz mit zwei Dimethylaminogruppen schon hinreichend beständig, um auf Seide oder tannierte Baumwolle unter den üblichen Bedingungen (essigsaures Bad) gefärbt werden zu können. Die Ausfärbungen sind sehr schön blau.

Die freien Aethylenazofarbstoffe sind beide orange. Zur Herstellung der Ausfärbungen löst man am besten die freien Azokörper in hinreichend Essigsäure und verdünnt dann mit der erforderlichen Menge Wasser.

Wie Vorversuche zeigten, läßt sich auch durch Kuppeln von Tetramethyldiaminodiphenylaethylen mit diazotiertem o-Anisidin ein basischer Farbstoff herstellen, der Seide und tannierte Baumwolle in reinen blauen Tönen färbt.

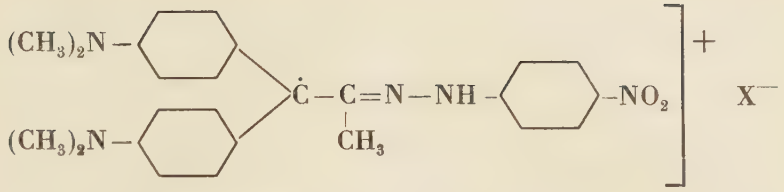
Bei Einführung der Dimethylaminogruppe in das Auxochrom $-NH-C_6H_5$ müssen noch tiefere Farbtöne zu erwarten sein als bei Einführung der Aethoxygruppe. Das ist auch in der Tat der Fall. Allein das Kuppelungsvermögen des diazotierten p-Dimethylaminoanilins ist so gering, daß es beim Arbeiten in essigsaurer Lösung nicht gelang, einen reinen Farbstoff zu fassen (s. Versuchsteil).

Durch Kuppeln von Tetramethyldiaminodiphenyl-$\beta$-methylaethylen mit diazotiertem Anilin und p-Nitranilin stellte ich noch folgende beiden Farbsalze her:



blau

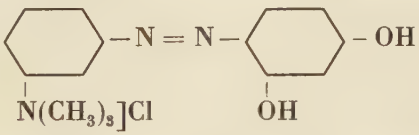
1) Die Lösung dieses Problems ist kürzlich gelungen. R. Wizinger, Privatmitteilung.



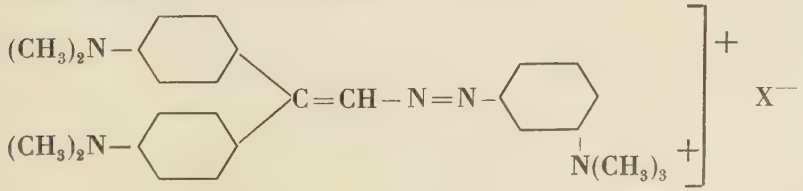
violett-blau

Die $\beta$-ständige Methylgruppe hat auf die Farbe keinen auffallenden Einfluß, weder bei den Farbsalzen, noch bei den entsprechenden freien Azokörpern. Es wäre recht interessant, den Einfluß eines $\beta$-ständigen Substituenten auf das Kupplungsvermögen eines Aethylens sowie auf die Farbe und die Beständigkeit der Kupplungsprodukte zu ermitteln. Die Feststellung dieser Beziehungen soll den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden.

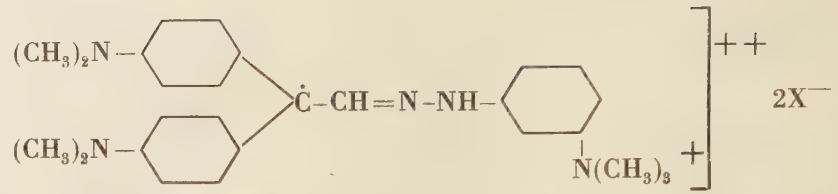
Ich ging nun über zur Verwirklichung des Typs der basischen Aethylenazofarbstoffe, welcher dem Azophosphin und dem Janus-



rot (vergl. S. 14) entspricht, wo also der Charakter als basischer Farbstoff durch Anbringung einer quarternären Ammoniumgruppe hervorgerufen wird. Ausgangsmaterial für Farbstoffe dieser Art ist das m-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid (Chlorzinkdoppelsalz). Ich kuppelte das Diazoniumsalz dieser Komponente mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen. Dabei erhielt ich einen Farbstoff, dessen neutrale wässerige Lösung rot ist. Auf Zusatz von Essigsäure schlägt die Farbe nach tiefblau um. Die neutrale rote Lösung enthält den freien Aethylenazofarbstoff, die saure tiefblaue Lösung das Diaryl-azomethin-carbeniumsalz:



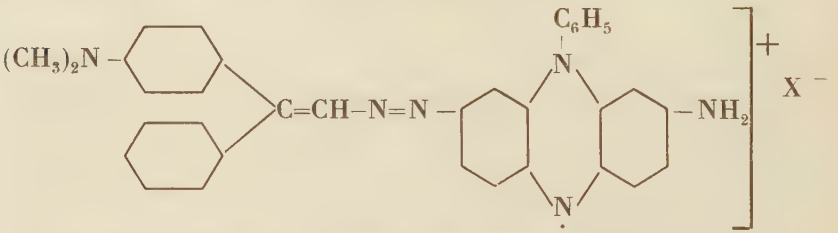
rot



tiefblau

Beim Färben zeigt dieser Farbstoff ein merkwürdiges Verhalten. Auf Seide zieht er weinrot auf, d. h. als freier Aethylenazofarbstoff, auf tanningebeizte Baumwolle färbt er dagegen blau an! Auf der tannierten Baumwolle liegt also die Azomethincarbeniumform, d. h. das Säureadditionsprodukt vor. Höchstwahrscheinlich übernimmt hier der Tannin-Brechweinstein-Komplex die Rolle der Säure.

Schließlich war nun noch eine dritte Art von basischen Aethylenazofarbstoffen aufzubauen, nämlich das Analogon zum Janusblau und verwandten Farbstoffen. Das Janusblau wird erhalten durch Kuppeln von diazotiertem Safranin mit $\beta$-Naphtol (vergl. S. 14). Ich kuppelte diazotiertes Phenosafranin mit Dimethylaminodiphenylaethylen und erhielt so folgenden Farbstoff:



Er zieht tiefschwarz! auf Seide und tannierte Baumwolle. Die Gruppe der basischen Schwarz ist bisher nicht gerade umfangreich. Der weitere Ausbau dieser Farbstoffgruppe wäre gewiß reizvoll.

Im Gegensatz zu den basischen Farbstoffen, welche alle ein farbiges Kation besitzen, weisen die s a u r e n Farbstoffe das gemeinsame Merkmal auf, daß bei ihnen das Anion farbig ist.

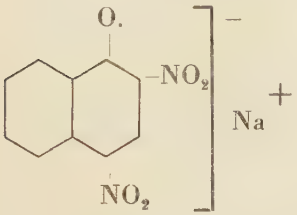
Allgemeinste Formel eines basischen Farbstoffs:

$$\left[\text{Farbiges Kation}\right]^{+}{}_{X^{-}}$$

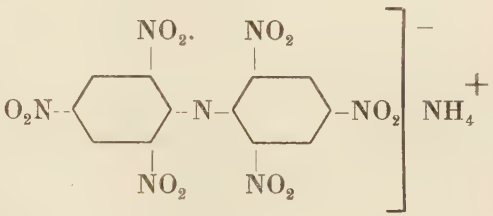
Allgemeinste Formel eines sauren Farbstoffs:

$$\left[\text{Farbiges Anion}\right]^{-}\ \text{Me}^{+}$$

Während wie oben dargelegt (S. 13) bei den meisten basischen Farbstoffen das positiv ionoide Atom gleichzeitig Chromophor ist, sind analoge Fälle bei den sauren Farbstoffen selten. Im Martius-Gelb und im Aurantia ist das negativ ionoide O- bezw. N-Atom gleichzeitig der Chromophor.

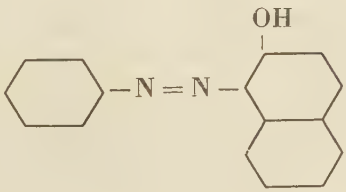



Martiusgelb

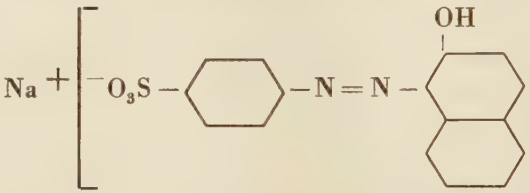



Aurantia

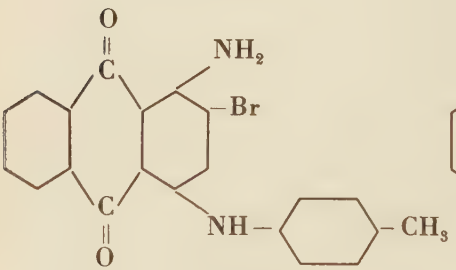
In der Regel jedoch wird das farbige Anion dadurch erzeugt, daß in eine an sich schon farbige Verbindung Sulfogruppen oder auch Carboxylgruppen eingeführt werden, sodaß farbige Sulfonsäureionen bezw. Carbonsäureionen entstehen. Da die Synthese von Farbstoffen mit Sulfogruppen verhältnismäßig leicht ist — die Einführung der Sulfogruppen kann entweder durch nachträgliches Sulfieren oder durch Anwendung sulfierter Zwischenprodukte erfolgen — ist die Zahl der sauren Farbstoffe außerordentlich groß. Um eine wasserunlösliche farbige intramolekular ionoide Verbindung in einen sauren Farbstoff umzuwandeln, genügt vielfach schon die Anbringung einer einzigen Sulfogruppe. So ist der Azokörper aus diazotiertem Anilin und $\beta$-Naphtol:



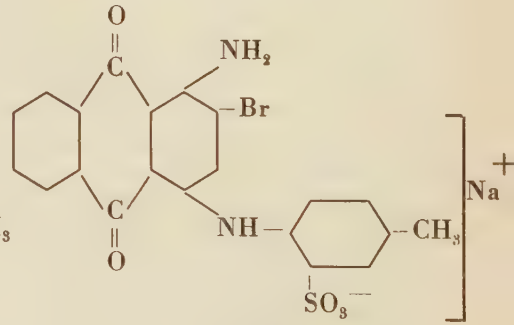
wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zum Färben von Wolle und Seide nicht brauchbar. Das Kupplungsprodukt von diazotierter Sulfanilsäure mit $\beta$-Naphtol dagegen ist ein sehr gut brauchbarer Wollfarbstoff. Durch die Anbringung der Sulfogruppe ist der farbige Azokörper Bestandteil eines Anions geworden:




Aehnlich wird aus dem wasserlöslichen Anthrachinonderivat Nr. I durch einfache Sulfierung der sehr gute saure Wollfarbstoff Nr. II, das Alizarin-reinblau:




(I)

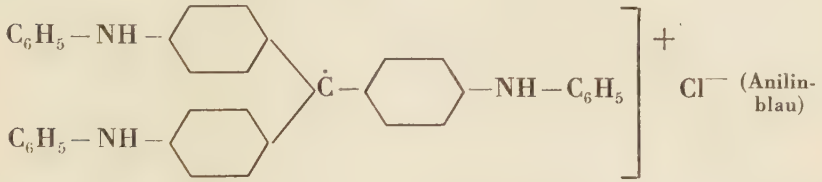



(II)

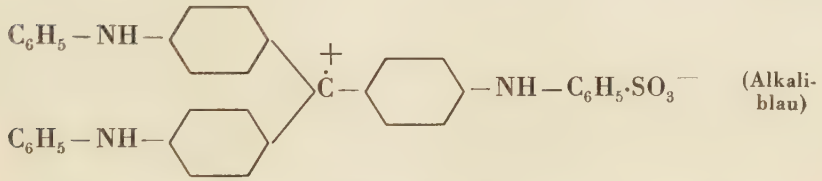
In der Praxis werden zur Erzielung besserer färberischer Eigenschaften oder zur Variation des Farbtones vielfach mehrere Sulfogruppen eingeführt. Doch kann grundsätzlich, wenigstens bei intramolekular ionoiden Farbstoffgruppen, eine einzige Sulfogruppe hinreichen, um der Verbindung den Charakter eines sauren Farbstoffes zu verleihen.

Zur Umwandlung eines basischen Farbstoffs in einen sauren Farbstoff sind aber stets mindestens zwei Sulfogruppen nötig.

Führen wir z. B. in das Anilinblau nur eine Sulfogruppe ein, so entsteht noch kein saurer Farbstoff mit farbigem Anion, sondern eine interessante besondere Art von Zwitterion:

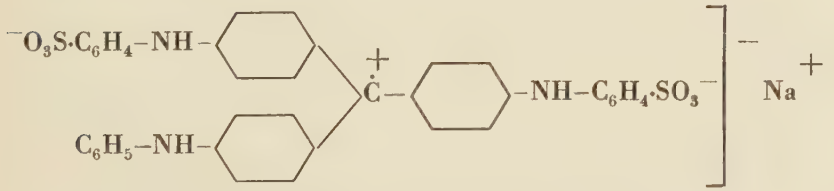



(Anilinblau)




(Alkaliblau)

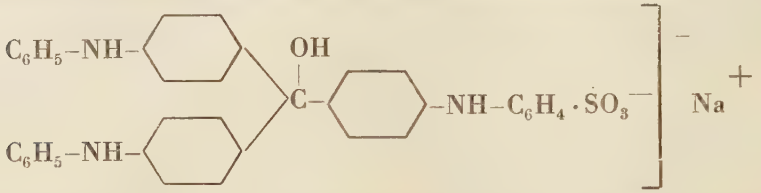
Beide Verbindungen enthalten noch den positiv ionoiden Carbeniumchromophor und haben daher beide die gleiche tiefblaue Farbe. Im Zwitterion hat die an einem Benzolring festhaftende Sulfogruppe die Rolle des Anions übernommen. Dieser Stoff ist also ein inneres Salz, zerfällt aber nicht in freibewegliche Ionen und ist außerdem in Wasser kaum löslich. Erst durch eine zweite Sulfogruppe wird das blaue Zwitterion Bestandteil eines farbigen Anions und damit das Verhalten eines saueren Farbstoffs erzielt:



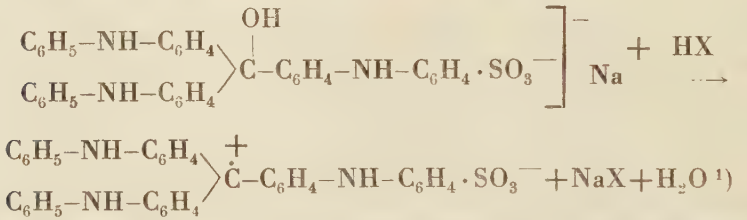

(Wasserblau)

Das Alkaliblau und entsprechend alle monosulfierten basischen Farbstoffe bilden gewissermaßen den Uebergang von den basischen Farbstoffen zu den sauren Farbstoffen. Die sauren Farbstoffe ziehen bekanntlich bei Gegenwart starker Säuren auf Wolle. Farbstoffe vom Typ des Alkaliblaus können jedoch nur auf einem Um-

weg auf die Wolle gebracht werden. Die tieffarbigen inneren Salze sind unlöslich, lösen sich aber in schwachem Alkali oder Soda auf. Hierbei bildet sich das Na-Salz einer Carbinolsulfosäure:



Durch Verschwinden des Carbeniumchromophors infolge Carbinolbildung ist die Verbindung farblos. Die Sulfogruppe bedingt Wasserlöslichkeit und ermöglicht das Aufziehen auf Wolle in sodaalkalischem Bade (daher der Name Alkaliblau). Die Wolle kommt nahezu farblos aus der Flotte, durch Nachbehandlung mit Säure wird jedoch das blaue Zwitterion wieder entwickelt:



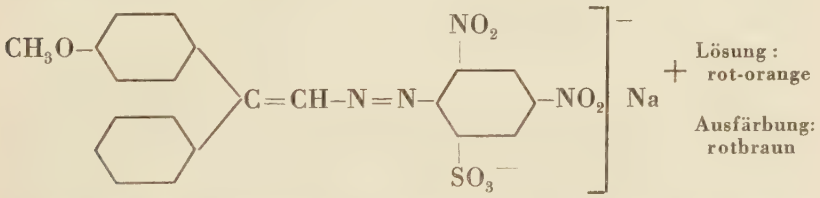
Meine Aufgabe war es nun, festzustellen, ob sich auf dem Gebiete der Aethylenazofarbstoffe durch Einführen von Sulfogruppen saure Farbstoffe herstellen ließen, und zwar einmal aus wasserunlöslichen Aethylenazokörpern, sodann aus basischen Farbstoffen durch Anbringung von wenigstens zwei Sulfogruppen. Sodann sollte versucht werden, Farbstoffe aufzubauen, die in ihrem färberischen Verhalten dem Alkaliblau entsprechen sollten.

Es wurde schon oben ausführlich besprochen, daß die Aethylenazofarbstoffe Säure zu addieren vermögen, wobei unter erheblicher Farbvertiefung sich Diaryl-arylaminoazo-methincarbeniumsalze bilden. Bei Gegenwart von Wasser sind jedoch nur die Säureadditionsprodukte an Aethylenazofarbstoffe aus stark positivierten Aethylenen beständig, oder anders ausgedrückt, nur Aethylenazo-

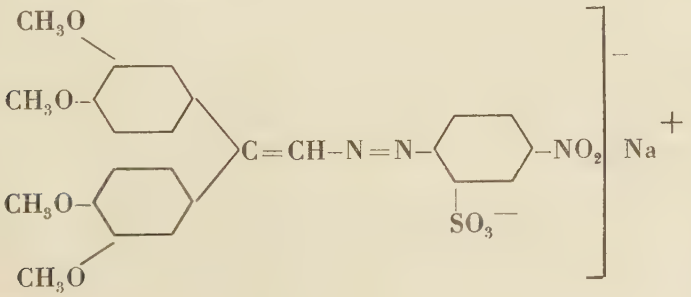
1) Vergl. Wizinger, Org. Farbstoffe, S. 70.

farbstoffe aus schwach positivierten Aethylenen sind gegen verdünnte Säuren, wie sie beim Färben mit sauren Farbstoffen angewandt werden, unempfindlich. Daraus ergibt sich, daß zur Synthese von sauren Aethylenazofarbstoffen, die als solche und nicht als Carbeniumsalze auf die Faser aufziehen sollen, nur schwach positivierte Aethylene verwandt werden können. Derartige Aethylene kuppeln, wie in der Dissertation B. Cyriax' dargelegt wird [1]), mit befriedigender Ausbeute nur mit stark kuppelnden Diazoniumsalzen. Als Kupplungskomponente kommen daher vor allem die Sulfosäuren der Nitroaniline und vielleicht auch der halogensubstituierten Aniline in Betracht.

Als passive Komponente verwandte ich zunächst das Anisylphenylaethylen. Die schwache Positivierung dieses Aethylens verlangt eine besonders stark kuppelnde aktive Komponente; ich wählte die 2,4-Dinitranilin-6-sulfosäure. Das Kaliumsalz des Azofarbstoffs ist in festem Zustand rot, das Natriumsalz rot-orange. Die wässerigen Lösungen sind rot-orange, die Ausfärbungen schön rotbraun:



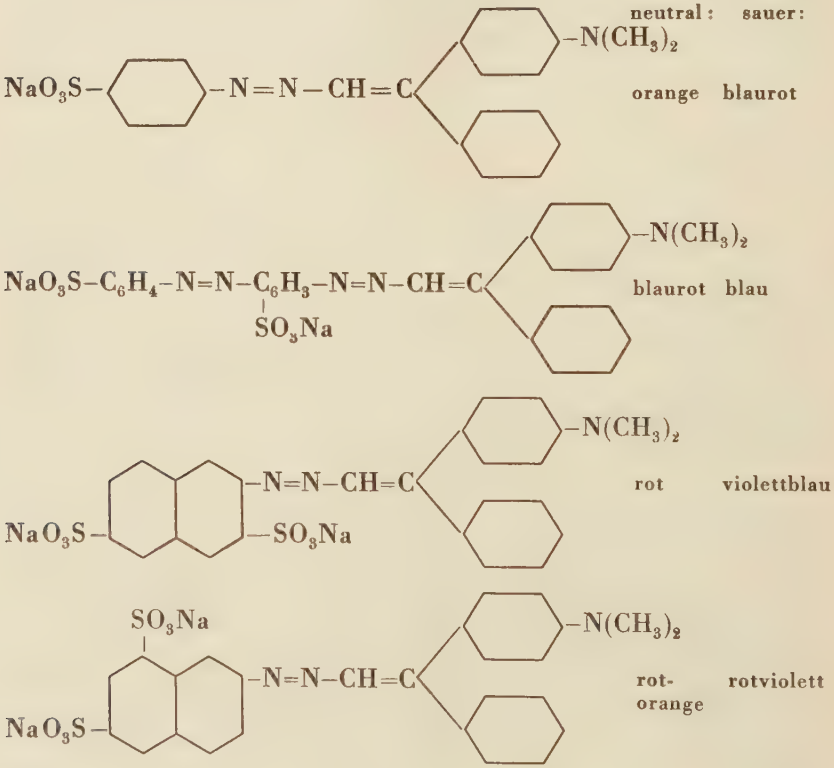

Beim stärker positivierten Diveratrylaethylen gelang es bereits, mit diazotierter p-Nitranilin-o-sulfonsäure einen sauren Aethylenazofarbstoff aufzubauen:

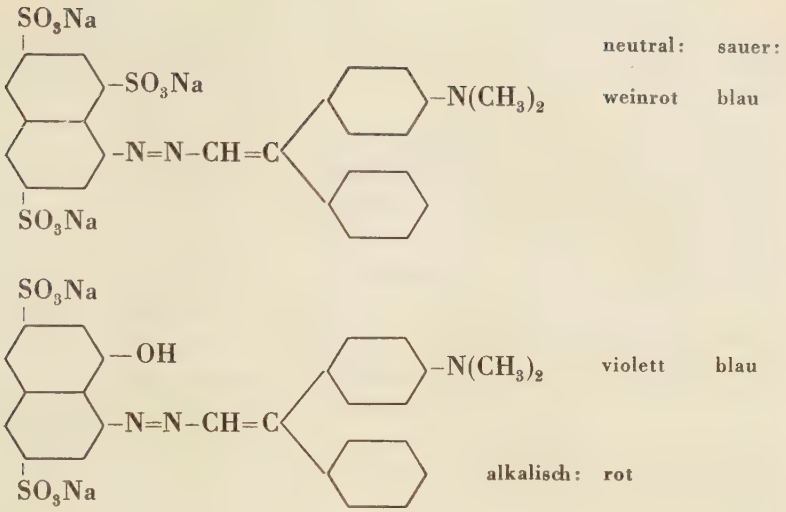



1) Seite 21.

Das Natriumsalz ist in festem Zustand tief-orange, das Kaliumsalz rot. Die wässerigen Lösungen sind tiefrot, die Ausfärbungen weinrot. Beide Farbstoffe sind noch praktisch säureunempfindlich.

Das Dimethylaminodiphenylaethylen kuppelt bereits mit weniger energischen Diazoniumsalzen gut, sodaß es hier möglich war, bereits mit Sulfosäuren ohne Nitrogruppen mit guter Ausbeute Azofarbstoffe herzustellen. Ich verwandte: Sulfanilsäure, Azobenzoldisulfosäure, 2 - Naphtylamin-3,6-disulfosäure, 2-Naphtylamin-6,8-disulfosäure, 1-Naphtylamin-3, 6, 8-trisulfosäure und H-Säure (1-Amino-8-naphtol-3, 6-disulfosäure). Bei diesen Farbstoffen macht sich die stärkere Positivierung des Aethylens aber schon darin bemerkbar, daß in Eisessig und verdünnter Mineralsäure Carbeniumsalzbildung und damit Farbumschlag eintritt. In neutralen bezw. sauren Medien zeigen die Farbstoffe folgende Lösungsfarben:



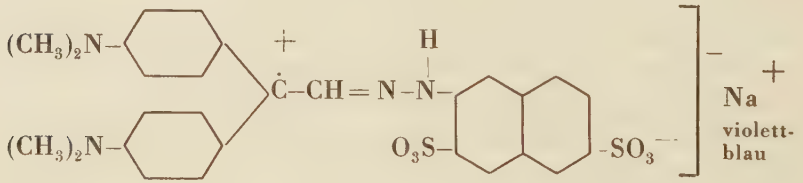


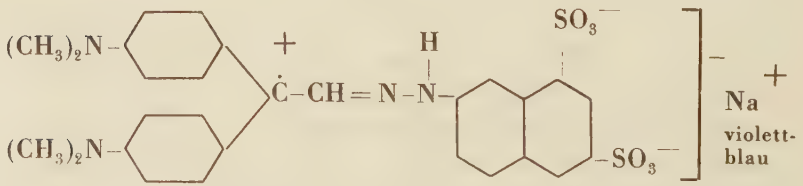

Diese Farbstoffe sind also säureempfindlich, und dies macht sich bei den Ausfärbungen verschiedentlich schon störend bemerkbar. Der Farbstoff aus diazotierter Sulfanilsäure und derjenige aus diazotierter Amino-G-Säure (2-Naphtylamin-6,8-disulfosäure) geben auf Wolle gelb-orange bezw. rot-orange Ausfärbungen, die noch nicht allzu säureempfindlich sind. Die beständigsten und schönsten Ausfärbungen gibt der Farbstoff aus diazotierter H-Säure. Er zieht in schönen, rein violetten Tönen auf die Faser, die gegen verdünnte Säure und Alkali ziemlich unempfindlich sind. Diese beiden Farbstoffe könnten noch als normale saure Farbstoffe verwandt werden. Dagegen ist beim Kupplungsprodukt aus diazotierter 2-Naphtylamin-3,6-disulfosäure die Säureempfindlichkeit schon so groß, daß der Farbstoff nicht mehr verwendbar ist. Die Ausfärbungen sind trüb rot-violett mit starkem Graugehalt. Färbt man aus sodaalkalischem Bade, so erhält man zunächst ein sattes Rot, aber schon an der Luft bildet sich allmählich das häßlich trübe violett-rot durch partielle Carbeniumsalzbildung aus. Aus saurem Bade zieht der Farbstoff als Carbeniumsalz violett-blau auf, aber das Carbeniumsalz ist noch nicht beständig genug. Die Färbungen sind trübe, werden rasch rotstichig und nach einiger Zeit hat sich wieder die

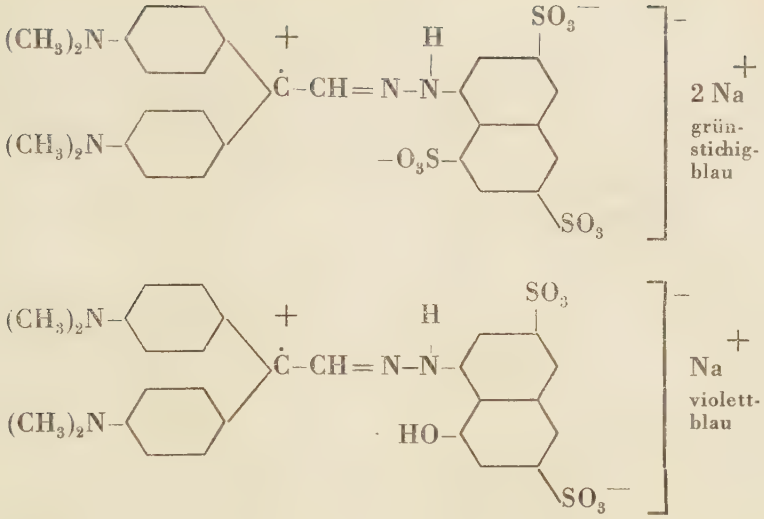
unansehnliche violett-rote Farbe eingestellt. Noch empfindlicher sind die Ausfärbungen auf Seide. Man erhält meist wenig schöne Zwischentöne.

Nach diesem Befund war zu erwarten, daß Aethylene, die stärker positiviert sind als das Dimethylaminodiphenylaethylen, zur Herstellung von säurebeständigen Aethylenazofarbstoffen nicht mehr brauchbar sind. Die Azofarbstoffe aus den stärker positivierten Aethylenen bilden unter den Bedingungen, wie sie beim Färben mit sauren Farbstoffen üblich sind, bereits beständige Carbeniumsalze, wie bei der Besprechung der basischen Farbstoffe schon dargelegt wurde. Aus diesen Carbeniumsalzen können nun auch saure Farbstoffe hergestellt werden, wenn man wenigstens zwei Sulfogruppen einführt, wie dies zur Umwandlung eines basischen Farbstoffs in einen sauren Farbstoff nötig ist (vergl. S. 25). Dies gelingt hier in einfacher Weise durch Anwendung einer diazotierten Amino-di- oder -trisulfosäure.

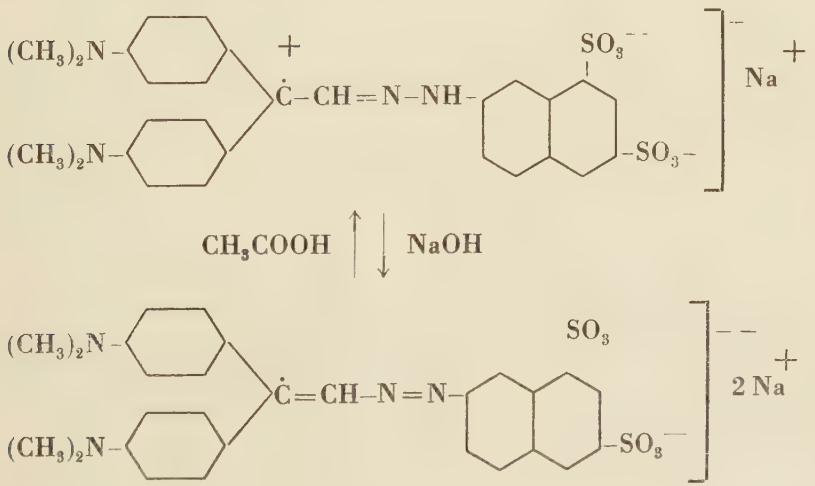
Ich kuppelte das Tetramethyldiaminodiphenylaethylen mit 2-Naphtylamin-3,6-disulfosäure, 2-Naphtylamin-6,8-disulfosäure und 1-Naphtylamin-3, 6,8-trisulfosäure und schließlich auch noch mit H-Säure. So erhielt ich folgende Farbstoffe:



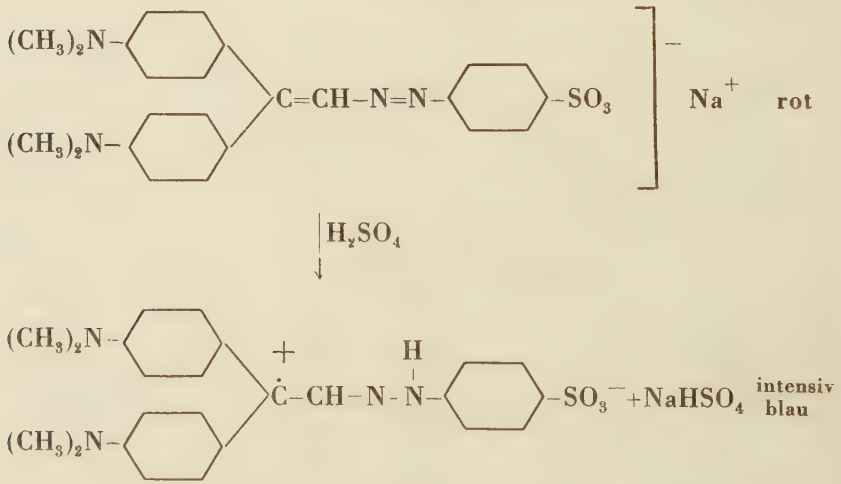



Die Farbstoffe ziehen in den angegebenen Tönen auf Wolle und Seide. Die Farbtöne sind schön klar und sehr intensiv. Sie lassen sich hinsichtlich Farbton und Intensität am ersten mit Triphenylmethanfarbstoffen vergleichen. Die wässerigen Lösungen schlagen auf Zusatz von Alkali nach rot um. Es bilden sich die Alkalisalze der Aethylenazofarbstoffsulfosäure, z. B.:

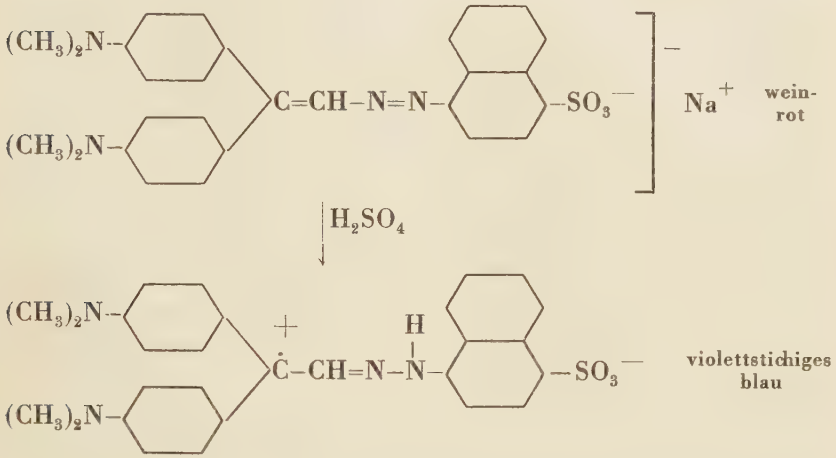


Allein schon mit Säuren, sogar mit verdünnter Essigsäure, bildet sich der Carbeniumfarbstoff zurück. Die Beständigkeit der Carbeniumformen ist durchweg so groß, daß die Ausfärbungen einigermaßen seifenecht sind. Durch Variieren der aktiven Komponente würden sich leicht noch viele andere Vertreter dieser Gruppe darstellen lassen.

Die Kupplungsprodukte von Anilin- bezw. Naphtylaminmonosulfosäure mit schwach positivierten Aethylenen sind, wie schon oben gezeigt wurde, normale saure Farbstoffe. Falls ein stark positiviertes Aethylen verwandt wird, entstehen aber Aethylenazofarbstoffe, die mit Säuren beständige Carbeniumformen liefern. Derartige Farbstoffe verhalten sich färberisch wie das Alkaliblau. Auf Säurezusatz bilden sich unlösliche tieffarbige Zwitterionen. Während beim Alkaliblau beim Uebergang der Carbinolform in das Carbenium-Zwitterion ein Umschlag von farblos nach tiefblau erfolgt, findet hier beim Uebergang der Aethylenazoform in die Carbeniumform ein Umschlag von der Farbe des Azokörpers in diejenige eines Carbeniumsalzes statt. Z. B. beim Kupplungsprodukt von diazotierter Sulfanilsäure mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen von rot nach schön violett-stichigblau:



Der Farbstoff zieht also aus sodaalkalischem Bade rot auf die Wolle auf und beim Nachbehandeln mit verdünnter Schwefelsäure (2 g pro Liter) findet Farbumschlag nach intensiv blau statt. Sehr schön ist auch der entsprechende Farbstoff aus Naphtionsäure. Er zieht aus sodaalkalischem Bade weinrot auf die Wolle auf und liefert beim Nachbehandeln mit Schwefelsäure ein klares violettstichiges blau:

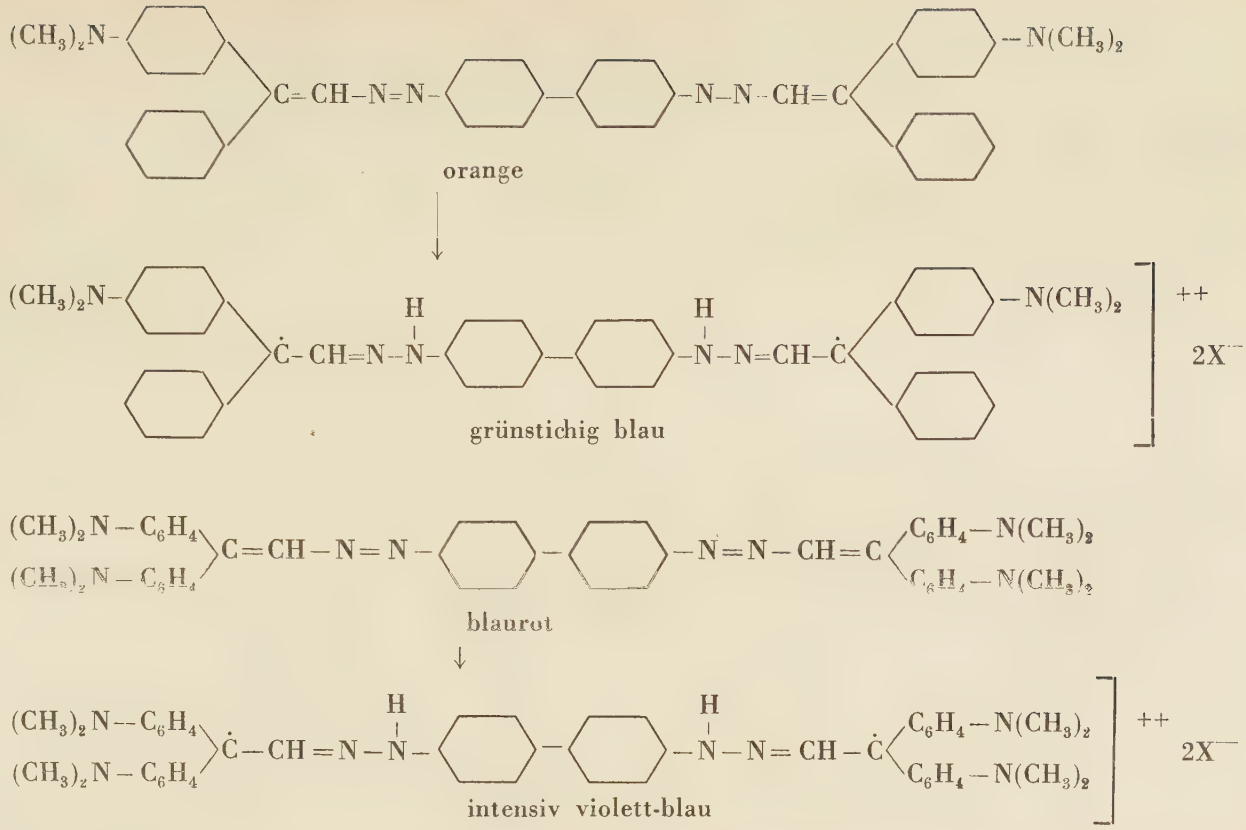



Auch hier würden sich leicht durch Anwendung anderer diazotierter Monosulfonsäuren eine ganze Reihe weiterer Vertreter darstellen lassen. Man könnte etwa denken an Nitroanilin- und Dinitranilinmonosulfosäure, an verschiedene Aminonaphtol-monosulfosäuren u. a. m. Bei der Besprechung der substantiven Aethylenazofarbstoffe werden wir noch einige interessante, hierher gehörige Farbstoffe antreffen.

Als substantive Farbstoffe bezeichnet man bekanntlich solche Farbstoffe, welche in neutralem bis sodaalkalischem Bade Pflanzenfasern direkt anzufärben vermögen. Ueber Beziehung zwischen Konstitution und substantivem Charakter läßt sich trotz zahlreicher Einzeluntersuchungen noch nichts allgemein Gültiges sagen. Die substantiven Farbstoffe haben in wässeriger Lösung nur einen Dispersitätsgrad. Sie sind Semikolloide oder sogar Kolloide. Wenn

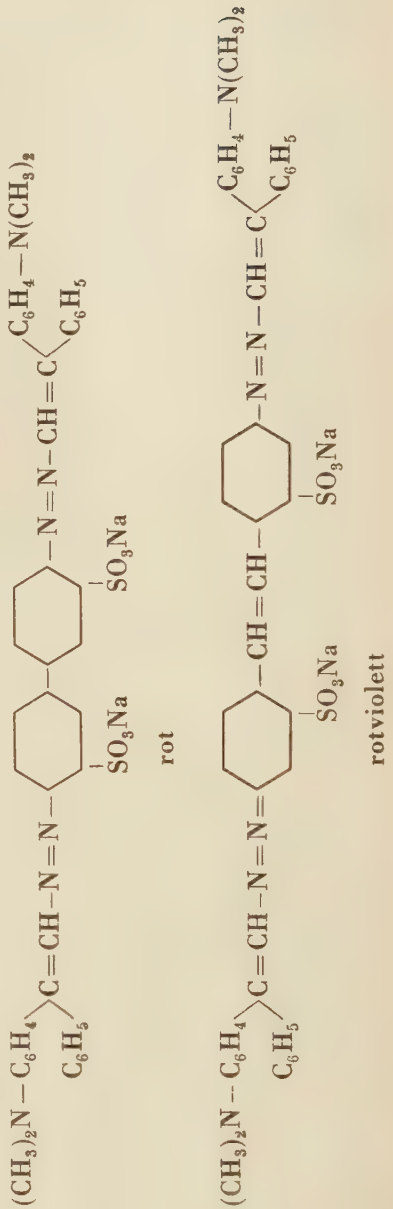
auch alle substantiven Farbstoffe diesen geringen Dispersitätsgrad aufweisen, so sind deshalb noch lange nicht alle semikolloiden oder kolloiden Farbstoffe substantiv. Damit dies der Fall ist, bedarf es noch besonderer Eigenschaften im Aufbau. Der substantive Charakter wird oft durch eine geringfügige Aenderung der Konstitution vernichtet. Man hat wohl eine ganze Reihe von Regeln aufstellen können, die aber sämtlich nur einen engen Geltungsbereich haben und das Auftreten des substantiven Charakters wohl feststellen, aber nicht begründen. Die erste Stelle unter den substantiven Farbstoffen nehmen ein Disazofarbstoffe aus p-Diaminen, wie p-Phenylendiamin, 1,4-Naphtylendiamin und vor allem aus Benzidin und seinen o,o′-Disubstitutionsprodukten, wie Tolidin, Dianisidin, Benzidindisulfosäure. Als wichtige Komponente substantiver Diazofarbstoffe sei noch genannt die Diaminostilbendisulfosäure. Die beiden Diazoniumgruppen eines tetrazotierten Diamins kuppeln sehr verschieden rasch, sodaß es leicht gelingt, nicht nur symmetrische Disazofarbstoffe mit zwei Molekülen der gleichen passiven Komponente aufzubauen, sondern auch unsymmetrische, indem man nacheinander mit zwei verschiedenen passiven Komponenten kuppelt. Auf die zahlreichen anderen Möglichkeiten zum Aufbau substantiver Farbstoffe soll hier nicht eingegangen werden. Das Gebiet ist außerordentlich umfangreich, und es sollen deshalb im folgenden nur einige typische Beispiele untersucht werden.

Tetrazotiertes Benzidin kuppelt glatt sowohl mit Dimethylamino- wie mit Tetramethylamino-diphenylaethylen. Die freien Diazofarbstoffe sind in Wasser unlöslich und daher natürlich keine substantiven brauchbaren Farbstoffe. Allenfalls könnte man sie zu den Pigmenten oder Fettfarbstoffen rechnen. Der Farbstoff aus Dimethylaminodiphenylaethylen löst sich in heißem Methanol orange, derjenige aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen blaustichig rot. Auf Zusatz von Säure findet Farbumschlag statt nach grünstichig blau bezw. violett-blau:


orange
grünstichig blau
blaurot
intensiv violett-blau

Die intensivfarbigen Dicarbeniumsalze sind formal basische Farbstoffe. Dasjenige aus dem Dimethylaminodiphenylaethylen-Farbstoff spaltet jedoch in Wasser — sogar bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure — die Säure wieder ab und ist somit als basischer Farbstoff ungeeignet. Dagegen ist das Dicarbeniumsalz aus dem Tetramethyldiaminodiphenylaethylen-Farbstoff in Gegenwart verdünnter Säure beständig, substantiven Charakter hat es aber nicht.

Zu substantiven Farbstoffen gelangt man bei Anwendung tetrazotierter Benzidindisulfosäure und Diaminostilbendisulfosäure. Der Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und Dimethylaminodiphenylaethylen zieht unter den für substantive Farbstoffe üblichen Bedingungen (bei Gegenwart von etwas Soda und Glaubersalz) mit roter Farbe auf Baumwolle und Kunstseide. Der Farbstoff aus Diaminostilbendisulfosäure und dem gleichen Aethylen zieht rotviolett auf.

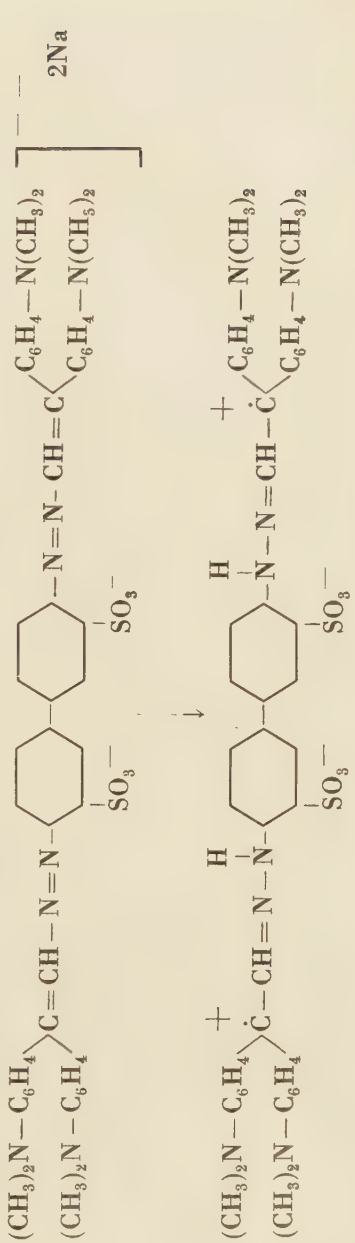


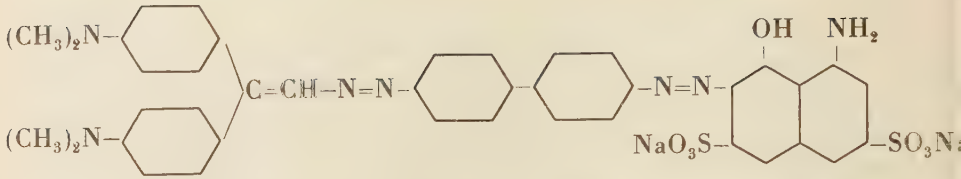
Die entsprechenden Farbstoffe aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen sind etwas tieferfarbig und intensiver. Durch die stärkere Positivierung sind ihre Ausfärbungen auf der Pflanzenfaser sehr säureempfindlich. Schon an der Luft tritt Verfärbung ein und bereits verdünnte Essigsäure ruft einen Umschlag nach intensiv blau hervor. Dabei bildet sich ein doppeltes Zwitterion:

(Siehe nebenstehend)

Wir haben also wiederum Farbstoffe vor uns, die das färberische Verhalten des Alkaliblau zeigen müssen. Tatsächlich kann man mit ihnen auch nach diesem Verfahren — Ausfärben der Wolle in sodaalkalischem Bad, Entwickeln der Wolle mit Schwefelsäure — auf Wolle schöne leuchtende Blautöne erzielen.

Nun baute ich noch einen unsymmetrischen substantiven Aethylenazofarbstoff auf. Ich kuppelte tetrazotiertes Benzidin zunächst alkalisch mit H-Säure und sodann in saurer Lösung mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen. Dem erhaltenen Farbstoff ist folgende Konstitution zuzuschreiben:



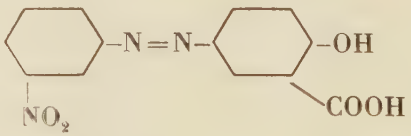


In Wasser löst sich der Farbstoff intensiv blauviolett, auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung rotviolett. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv blau. Auf Baumwolle und Kunstseide liefert der Farbstoff ein schönes intensives Blau.

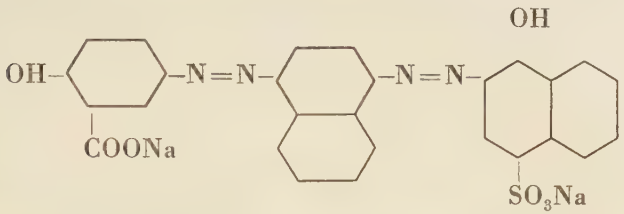
Es wäre sehr reizvoll, das Gebiet weiter auszubauen, da sich zahlreiche Variationsmöglichkeiten bieten durch Anwendung verschiedener Aethylene und Diamine, vor allem aber durch Heranziehung der verschiedensten anderen passiven Komponenten. Die systematische Bearbeitung dieser Farbstoffgruppe aber würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit bei weitem überschreiten. Es sollte hier nur gezeigt werden, daß es möglich ist, sowohl symmetrische wie unsymmetrische substantive Disazofarbstoffe aus einseitigen positivierten Aethylenen aufzubauen. Hierbei begegneten uns, als bisher ohne Analogie dastehende Gruppe, Disazofarbstoffe mit dem färberischen Verhalten des Alkaliblau.

Schließlich unternahm ich noch den Versuch, beizenziehende Aethylenazofarbstoffe aufzubauen. Die beizenziehenden Azofarbstoffe enthalten entweder eine Komponente, die an sich schon in der Lage ist, innere Komplexsalze und somit Farblacke zu bilden, oder aber sie sind Ortho-oxyazofarbstoffe.

Eine Gruppe, die an sich schon die Fähigkeit zur Farblackbildung bedingt, ist der Salizylsäurerest. Azofarbstoffe, die diesen Rest enthalten, werden gewonnen entweder durch Kuppeln von Salizylsäure mit einem Diazoniumsalz, oder aber durch Diazotierung von Aminosalizylsäure und Kuppeln mit einer geeigneten Komponente. Ein Farbstoff der ersten Art ist z. B. das alte Alizaringelb 2 G:

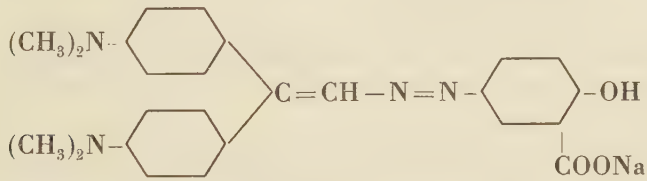


Ein Farbstoff der zweiten Art, das Diamantschwarz F:

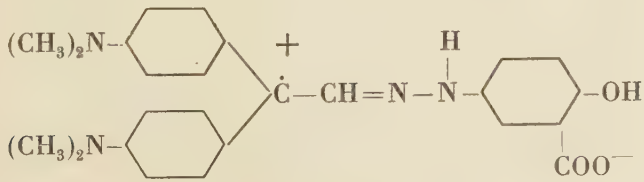



Dieser Farbstoff wird dargestellt durch Kuppeln von diazotierter Aminosalizylsäure mit α-Naphtylamin, erneutem Diazotieren und Kuppeln mit 1-Naphtol-4-sulfosäure. Dieser Farbstoff ist gleichzeitig Salizylsäurefarbstoff und Orthooxyazofarbstoff. Andere Gruppen, die ebenfalls zur Bildung innerer Komplexsalze befähigen und in beizenziehenden Azofarbstoffen vorkommen, sind der Naphtalinring mit 2 Hydroxylen in 1,8-Stellung, wie z. B. der bekannten Chromotropsäure, sämtliche o-Dioxybenzole, event. auch der Anthranilsäurerest.

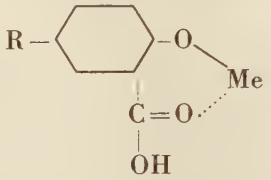
Ich kuppelte diazotierte Aminosalizylsäure mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und erhielt so folgenden Farbstoff:




Die wässerige Lösung ist rot-orange, und mit dieser Farbe zieht der Farbstoff aus sodaalkalischem Bade auf Wolle. Bereits mit Essigsäure wird die Lösung und die Ausfärbung blau durch Bildung des Zwitterions:

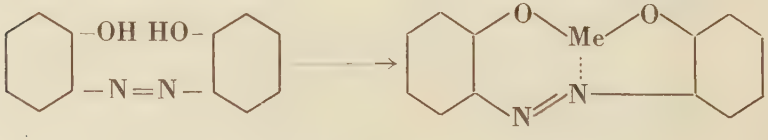


Der Farbstoff läßt sich also nach dem Verfahren für Alkaliblau auf Wolle zu einem schönen Blau entwickeln. Die Salizylsäure ist befähigt, mit den üblichen Metallbeizen innere Komplexsalze zu bilden. Die allgemeine Formel dieser Komplexe ist:

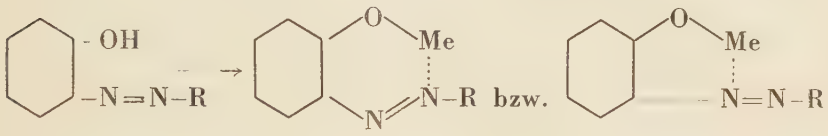



Besonders leicht bilden sich die Kupferkomplexe. Deshalb werden substantive Farbstoffe mit dem Salizylsäurerest durch Nachbehandeln der Ausfärbung durch Kupfersulfatlösung, durch sogen. Nachkupfern, in ihren Kupferlack übergeführt und dadurch waschechter und lichtechter gemacht. Auch das Nachchromieren mit Chromfluorid oder mit Bichromat und Säure ist üblich. Ich stellte die Fähigkeit des neuen Farbstoffes, Farblacke zu bilden, fest durch Nachbehandeln der Ausfärbungen auf Wolle mit geeigneten Metallsalzen. Mit Kupfersulfat und Natriumacetat entsteht ein violettstichiges Braun, mit Aluminiumacetat ein Braun-orange, mit Chromfluorid ein Rot-orange. Die Farblacke lassen sich natürlich auch in Substanz herstellen durch doppelten Umsatz des Natriumsalzes des Farbstoffes mit den Metallsalzen.

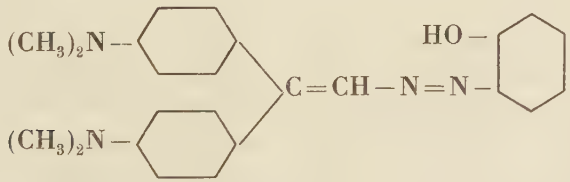
Orthooxyfarbstoffe sind ebenfalls zur Bildung von Farblacken befähigt. Die Azokörper mit nur einer o-ständigen Hydroxylgruppe bilden jedoch Komplexe, die gegen Säure wenig beständig sind. Sehr beständig dagegen sind die Komplexe aus o,o′-Dioxyazofarbstoffe. Durch neuere Untersuchungen von P. Pfeiffer und W. Scholl wurde festgestellt, daß diese Komplexe folgenden Aufbautyp besitzen:

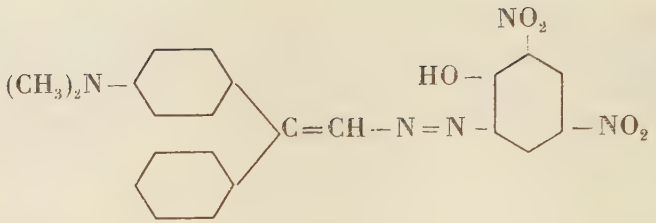


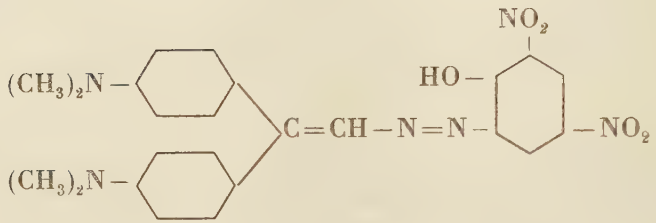
Es sind hier drei Koordinationsstellen des Metallatoms besetzt, welches zwei Nebenvalenzringsystemen angehört. Daher erklärt sich die erhöhte Beständigkeit, gegenüber den Farblacken aus einem Monooxyazofarbstoff, wo die Bildung nur eines Nebenvalenzringes an der gleichen Azogruppe erfolgt.




Orthooxyazofarbstoffe werden erhalten durch Kuppeln von diazotiertem o-Aminophenol mit geeigneten Komponenten. Zum Aufbau von o,o′-dioxyazofarbstoffen muß als passive Komponente eine Verbindung genommen werden, welche in o-Stellung zu einer Hydroxylgruppe kuppelt, wie z. B. $\beta$-Naphtol und seinen Derivaten, Resorcin, 1-Naphtol-4-sulfosäure u. a. m. Von den Derivaten des o-Aminophenols, die als aktive Komponenten besonders wichtig sind, seien genannt die Sulfosäure des 1-Amino-2-naphtols, die 1-Amino-2-oxy-3-benzol-5-sulfosäure und die Pikraminsäure. Die Dioxyfarbstoffe aus Pikraminsäure eignen sich vor allem zum Färben von Wolle mit sog. Metachrombeize, d. h. es wird in einem Arbeitsgang der Farbstoff bei Gegenwart von Ammoniumbichromat aufgefärbt und zum Chromlack entwickelt. Die Dioxyfarbstoffe werden entweder auf vorgebeizter Wolle gefärbt, oder aber es wird der Chromlack durch Nachchromieren, d. h. durch Behandeln mit Bichromat und Säure entwickelt. Ich stellte nun folgende Farbstoffe her:

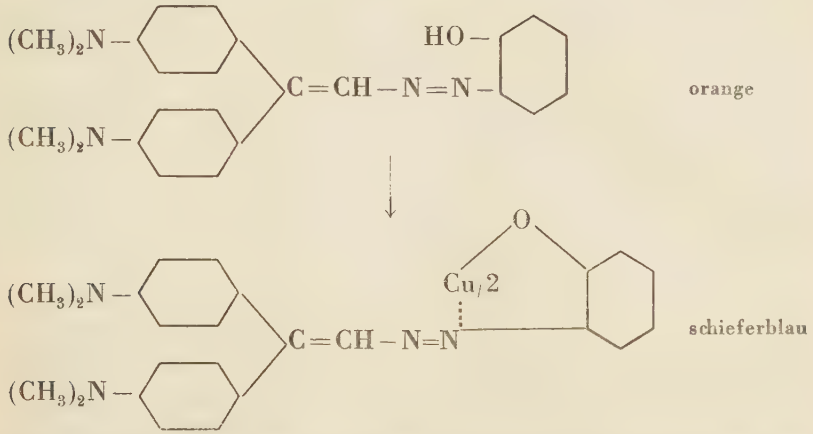




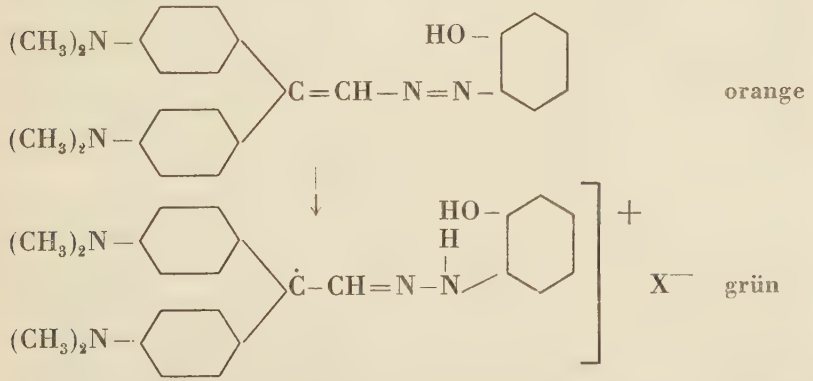


Der Farbstoff aus o-Aminophenol und Tetramethyldiaminodiphenylaethylen löst sich in Methanol orange-rot, in Wasser ist er naturgemäß unlöslich. Mit Säuren, schon mit Essigsäure, bildet er intensiv grüne Carbeniumsalze. Das Azetat ist in Wasser gut löslich. Auf tannierte Baumwolle ziehen diese Carbeniumsalze mit schön grasgrüner Farbe auf. Auf Wolle dagegen findet Hydrolyse des Carbeniumsalzes statt; die Wolle kommt mit der Farbe des Oxyazokörpers aus der grünen Flotte. Dem gleichen Verhalten sind wir schon bei einigen basischen Aethylenazofarbstoffen begegnet, nämlich bei den Farbstoffen aus diazotiertem m-Aminophenyltrimethylammoniumsalz und Dimethylaminodiphenylaethylen und Tetramethyldiaminodiphenylaethylen. Auf Seide zogen die freien Azokörper mit roter bezw. weinroter Farbe auf; auf tannierter Baumwolle dagegen die Carbeniumsalze mit violetter bezw. blauer Farbe (vgl. S. 22). Die Ausfärbungen des freien o-Oxyaethylenazofarbstoffs auf Wolle lassen sich sehr leicht mit Kupfersalzen in den Kupferkomplex des Farbstoffs umwandeln. Die Komplexbildung erfolgt sehr rasch, sowohl mit Kupfersulfat allein wie mit ammoniakalischem Kupfersulfat oder mit Kupferazetat. Die nachgekupferte Ausfärbung ist schieferblau. Dieser auffallende Farbumschlag von orangerot nach schieferblau erklärt sich daraus, daß

das Kupfer mit einer Nebenvalenz an ein Stickstoffatom gebunden wird:




Diese nebenvalenzartige Anlagerung des Kupferatoms an den Azostickstoff bedingt eine mehr oder weniger starke Polarisierung der konjugierten Azo-aethylen-doppelbildungen, ähnlich wie beim Behandeln mit Säure, wo die Addition des Protons eine Polarisation zum Carbeniumsalz hervorruft:




Es ist ja von den Halochromie-Erscheinungen bekannt, daß Addition von Metallsalzen einen ähnlichen optischen Effekt hervorruft, wie die Addition von Säuren. Beim Nachkuppeln des Farbstoffs aus Aminosalizylsäure war eine wesentlich geringere Farbvertiefung eingetreten; denn dort hatte die Komplexsalzbildung nicht an dem

Azostickstoff, sondern an der Carbonylgruppe des Salizylsäurerestes stattgefunden.

Durch Nachbehandeln des Orthooxyazofarbstoffs auf Wolle mit Chromiesalz fand auch in der Siedehitze kein auffälliger Farbumschlag statt. Die Komplexsalzbildung mit Chrom scheint also bei diesem System schwieriger zu erfolgen. Dagegen ließ sich mit Metachrombeize ein schönes Oliv entwickeln. Ueber die Konstitution dieses Olivs kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden, da möglicherweise außer der Komplexsalzbildung eine oxydative Veränderung des Moleküls stattgefunden hat.

Der Azokörper aus diazotierter Pikraminsäure und Dimethylaminodiphenylaethylen löst sich in Methanol karminrot, in Eisessig unter Carbeniumsalzbildung intensiv violett. Auf Zusatz von Wasser zu der Eisessiglösung findet fast vollständige Abscheidung des freien Azokörpers statt. Im Gegensatz zum Farbstoff aus o-Aminophenol löst sich aber dieser Azokörper aus Pikraminsäure infolge der negativierenden Wirkung der beiden Nitrogruppen in wässeriger Sodalösung, und zwar mit roter Farbe. Aus sodaalkalischem Bade läßt sich nun die Wolle anfärben. Die Ausfärbungen auf Wolle sind bräunlich-lila; mit Kupfersulfat, Tetraminkuprisulfat oder Kupferazetat entsteht rasch der blaue Kupferlack. Auch mit Chromiesalz läßt sich eine blaue Färbung entwickeln, die etwas rotstichiger ist als diejenige aus Kupfersalzen. Mit Metachrombeize dagegen wird ein ziemlich reines Grün erhalten, ein Zeichen, daß nicht nur Komplexbildung bei diesem Prozeß stattfindet.

Das Kuppelungsprodukt von diazotierter Pikraminsäure mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen löst sich in Methanol blau, in Eisessig dunkelblau, in wässerigem Natriumcarbonat blaurot. Die Wolle wird aus sodaalkalischem Bade rotviolett angefärbt, mit Kuprisalzen entsteht ein Grauviolett, mit Metachrombeize ein Grünoliv; Chromiesalz allein ruft keinen auffälligen Farbumschlag herbei.

Wenngleich der weitere Ausbau dieses Gebietes noch notwendig ist, so dürften die angeführten Beispiele genügen, daß es möglich ist, in der Reihe der Aethylenazofarbstoffe auch typische Beizenfarbstoffe zu erhalten.

# Experimenteller Teil.

## Ausgangsmaterialien.

### 1. Anisylphenylaethylen.

Wurde dargestellt nach den Angaben von S. Skraup und L. Freundlich (A. 431, 255) durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p-Methoxyacetophenon.

### 2. Dimethylaminodiphenylaethylen.

Darstellung nach B. 40, 3902 und C. 1912, II, 915, durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf die benzolische Lösung von Dimethylaminobenzophenon. Das Dimethylaminobenzophenon wurde dargestellt nach D.R.P. 41 751 (Frdl. I, 45) durch Erhitzen von Benzanilid mit Dimethylanilin in Phosphoroxydchlorid.

In einem Falle wurde merkwürdigerweise an Stelle des Aethylens das bei 65° C. schmelzende Carbinol erhalten.

### 3. p-Dimethylamino-diphenyl-$\beta$-methyl-aethylen.

In der üblichen Weise wurde eine Grignard-Lösung aus 31 g Aethylbromid und 4,5 g Magnesiumspänen und 100 ccm trockenem Aether hergestellt. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine Lösung von 10 g Dimethylaminobenzophenon in 80 ccm Benzol hinzugegeben und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wurde mit einer Mischung von 300 ccm Wasser, 30 g Ammoniumchlorid und 15 ccm Eisessig zersetzt. Durch Zugabe von Eisstückchen wurde stärkere Temperatursteigerung vermieden. Die aetherisch-benzolische Schicht wurde abgetrennt, mit Chlorcalcium

getrocknet und sodann Aether und Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert. Es blieb ein Oel zurück, welches nach kurzer Zeit kristallin erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Aethylen völlig rein erhalten.

Es erwies sich als unbedingt nötig, Aether und Benzol restlos abzudampfen, weil sonst kein kristallines Produkt erhalten wird.

Farblose Kristalle. Smp. 90,5—91,5°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol.

Analyse:

33,43 mg Sbst.: 105,42 mg $CO_2$ 23,17 mg $H_2O$
32,45 „ „ : 1,637 ccm $N_2$ T = 20° p = 755 mm

$C_{17}H_{19}N$
Ber.: 86,02% C 8,08% H 5,91% N
Gef.: 86,00% C 7,74% H 5,89% N

4. Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Darstellung ausgehend von der Methode von M. Freund und F. Meier (B. 39, 1118). Aus Michler'schem Keton und Methylmagnesiumbromid. Es wurde jedoch mit einem Ueberschuß von 4 Mol Magnesiumbromid gearbeitet, die aetherische Lösung weitgehend eingeengt und der Umsatz mit dem Keton in Benzol durchgeführt. So wurden Ausbeuten von gut 80% Aethylen erzielt.

5. Tetramethyldiaminodiphenyl-$\beta$-methylaethylen.

Auch dieses Aethylen wurde in analoger Abänderung wie bei voriger Vorschrift in Anlehnung an die Angaben von B. 39, 1118 dargestellt durch Umsatz von Aethylmagnesiumbromid mit Michlerschem Keton. Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisieren aus Alkohol. Smp. 99°.

6. Diaethoxydinaphtylaethylen.

a) $\alpha$-Naphtolaethylaether.

Darstellung durch Aethylierung von $\alpha$-Naphtol in alkalischer Lösung mit Diaethylsulfat nach Diss. O. Lücker, Bonn, 1929. Ausbeuten 90%.

b) $\alpha\alpha$-Diaethoxydinaphtyl-$\beta$-chloraethan.

30 g Naphtolaethylaether werden mit 14 g Chloracetal und 20 ccm Eisessig gemischt und dann tropfenweise unter Eiskühlung und gutem Rühren 30 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Es ist unbedingt nötig, im Reaktionsgemischt die Temperatur von 35—40° einzuhalten. Man läßt zu diesem Zweck die Schwefelsäure zunächst ohne Kühlung zutropfen, sobald die Temperatur auf 35° gestiegen ist, kühlt man mit Eis so, daß das Gemisch nicht über 40° warm wird. Sinkt die Temperatur unter 35° C, so wird das Kühlgemisch entfernt. Nach Zugabe der gesamten Schwefelsäure wird noch eine Stunde weiter gerührt. Versuche bei 0°, 10°, 20°, 30° und 60° ergaben schlechtere Ausbeuten und unreinere Produkte. Nach Beendigung der Kondensation wird wiederholt mit Eiswasser gut durchgeknetet. Schließlich wird die zähe Masse mit Eisstückchen durchgeknetet und unter Eis mindestens einen Tag stehengelassen. Die zähe Masse ist nun fest und bröckelig geworden. Man pulvert so klein wie möglich, wäscht gründlich mit Wasser aus, saugt ab und trocknet. Zur Reinigung übergießt man in einem Rundkolben mit wenig Alkohol und erwärmt kurz auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht mit Alkohol nach. Dann pulvert man das jetzt nur noch wenig verunreinigte Produkt und wiederholt den Prozeß. Das Produkt ist zur Weiterverarbeitung hinreichend rein. Ein völlig reines Präparat kann erhalten werden durch Umkristallisieren aus Alkohol. Smp. 158°. Längeres Erhitzen mit Methylalkohol ist unbedingt zu vermeiden wegen der Möglichkeit der Bildung von Diaethoxydinaphtostilben.

c) Versuche zur Ueberführung von Diaethoxydinaphtylchloraethan in Diaethoxydinaphtylaethylen.

Es wurde versucht, durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Diaethoxydinaphtylchloraethan zum unsymmetrischen Diaethoxydinaphtylaethylen zu gelangen. Trotz weitgehender Abänderung der Chlorwasserstoff bindenden Mittel und der Temperatur entstand nie reines unsymmetrisches Diaethoxydinaphtylaethylen, sondern unter Umlagerung symmetrisches Diaethoxydinaphtylstilben, das Diaethoxydinaphtylstilben bestenfalls in Mischung mit dem un-

symmetrischen Aethylen. Die Anwesenheit des unsymmetrischen Aethylens zeigt sich an der intensiv blaugrünen Halochromiefarbe mit konz. Schwefelsäure. Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff wurde benutzt methyl- und aethylalkoholisches Alkali, wässeriges Alkali, wässeriges und alkoholisches Ammoniak, Anilin, Pyridin und Piperidin. Am meisten unsymmetrisches Aethylen bildete sich bei dem Versuch mit Anilin, aber auch hier entstand gleichzeitig das Stilbenderivat.

### d) Diaethoxydinaphtylstilben.

Diaethoxydinaphtylchloraethan wird mit etwa der zehnfachen Menge Amylalkohol unter Rückfluß erhitzt. Das Aethan geht zuerst in Lösung. Nach einer Stunde beginnen sich gelbe Kristalle auszuscheiden, deren Menge allmählich zunimmt. Es wird im ganzen 9 Stunden erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen ist der Kolbeninhalt zu einem kristallinen Brei erstarrt. Es wird abgesaugt und das Präparat erst mit etwas Amylalkohol und sodann mit Aethylalkohol ausgewaschen und getrocknet. Das Präparat ist sofort völlig rein. Ausbeute nahezu quantitativ. Gelbe Blättchen. Smp. 182—183° C.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, mit Bromdampf blauschwarz. Näheres hierüber siehe Diss. Lücker.

### e) Diaethoxydinaphtylketon.

In einen 1 Liter fassenden Schliffkolben mit Rückflußkühler und seitlich eingeschliffenem Einleitungsrohr bringt man das Gemisch von 35 g Naphtolaethylaether mit der vierfachen Menge Schwefelkohlenstoff. An das außen schräg absteigende Einleitungsrohr ist ein Dreiwegehahn angeschliffen, der seinerseits mit einem 10 cm langen Kühler und einem 500 ccm Rundkolben verbunden ist. Der Rundkolben ist mit einem einwandfreien Korkstopfen verschlossen. Alle Verbindungen müssen gut und dicht sitzen. In den Rundkolben bringt man 60 ccm der käuflichen 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol. Durch Erwärmen leitet man etwa 10 Minuten lang Phosgen in nicht zu schnellem Strom in die Lösung des Naphtolaethers.

Sodann unterbricht man das Erwärmen und verhindert Austreten von Unterdruck und Zurücksteigen des Reaktionsgemisches durch zweckmäßige Drehung des Dreiwegehahnes. Man hebt rasch den Kühler vom Schliffkolben ab und gibt schnell 9 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in das Reaktionsgemisch. Darauf wird wieder Phosgen eingeleitet. Nach je einer Viertelstunde wird ein zweites und ein drittes Mal 9 g Aluminiumchlorid zugegeben. Dann wird die Phosgen-Toluol-Lösung so lange erhitzt, bis alles Phosgen übergetrieben ist, zum Schluß bis zum beginnenden Sieden des Toluols. Der kurze Kühler verhindert das Ueberdestillieren des Toluols. Die ganze Operation dauert etwa 1½ Stunden. Zur Beendigung der Friedel-Crafft'schen Reaktion läßt man über Nacht stehen. Am andern Morgen wird mit Eis und Salzsäure zersetzt, dabei scheidet sich eine schwarze schmierige Masse ab. Neben dem Keton hat sich ein übelriechendes öliges Produkt gebildet. Mit Wasserdampf wird der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und das zurückbleibende Keton mit Aether von dem übelriechenden Produkt befreit.

Für präparative Zwecke ist das Keton schon hinreichend rein. Zur völligen Reinigung wird aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert.

Hellgelbe Kristalle. Smp. 158—159°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Methanol, Aethylalkohol und Aether. Gut löslich in Benzol, Aceton, Essigsäure, Pyridin. Mit Schwefelsäure rote Halochromie.

Analyse (Schoeller):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{25}H_{22}O_3$: | Ber.: | 81,04% C | 5,99% |
| | Gef.: | 81,00% C | 6,06% |

Bei zu langem Erhitzen in Aceton erleidet das Keton eine merkwürdige Umwandlung. Der Schmelzpunkt steigt auf 212° C. Die Kristalle werden farblos und geben nun mit konz. Schwefelsäure eine tiefgrüne Halochromie.

Es empfiehlt sich, bei der Darstellung des Präparats neben die Apparatur eine Schale konz. Ammoniaks zu stellen, zur Vernichtung etwa entweichenden Phosgens. Eventuell Gasmaske.

f) Diaethoxydinaphtylaethylen.

Zu einer Grignard-Lösung aus 4 g Magnesiumspänen und 12 g Brommethyl in 150 ccm Aether gibt man die Lösung von 10 g Diaethoxydinaphtylketon in 200 ccm Benzol. Es wird kurz erwärmt und über Nacht stehengelassen. Am andern Morgen wird mit einer Lösung von 30 g Ammoniumchlorid und 15 g Eisessig in 300 ccm Wasser zersetzt. Man trennt benzolisch-aetherische Lösung ab, trocknet mit Chlorcalcium und dampft Aether und Benzol vollständig ab. Es hinterbleibt ein Oel, welches beim Schütteln mit etwas kaltem Eisessig kristallin erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird das Aethylen rein erhalten.

Schöne Kristallblättchen von ganz schwach rosiger Farbe. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, Eisessig. Ausbeute 8 g. In konz. Schwefelsäure grünstichig-blaue Halochromie, mit Bromdampf Grünfärbung.

Smp. 90,91°

Analyse:

95,0 mg Sbst. 295,4 mg $CO_2$
56,7 mg. $H_2O$

$C_{36}H_{24}O_2$ Ber.: 84,74% C 6,57% H
Gef.: 84,80% C 6,68% H

## Aethylenazofarbstoffe.

Azokörper: p-Nitranilin ⟶ Diaethoxydinaphtylaethylen.
(Pigment.)

Zu einer Lösung von 1,92 g des Aethylens in Eisessig wird bei Zimmertemperatur die Lösung von 0,93 g p-Nitrophenylantidiazotat hinzugegeben. Die Lösung wird allmählich intensiv rot. Nach etwa 1½ Stunden ist die Kuppelung beendet. Durch Wasserzusatz wird das rote Pigment niedergeschlagen.

Rotes Pulver, unlöslich in Wasser mit roter Farbe, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff im ersten Augenblick violett, dann wird die Lösung rasch grün. Auf Zusatz von etwas Wasser kehrt die violette Farbe zurück.

## Basische Farbstoffe.

### 1. p-Phenitidin —→ Dimethylaminodiphenylaethylen.

1,4 g p-Phenitidin verrührt man in 3 ccm heißem Wasser und gibt 2,5 ccm konz. Salzsäure hinzu. Nach dem Erkalten auf etwa 40° kühlt man durch Einwerfen einiger Eisstückchen auf 0°. Es soll dann nur noch wenig Eis vorhanden sein. Unter gutem Rühren versetzt man rasch mit einer 20%igen wässerigen Lösung von 0,7 g Natriumnitrit.

Die wässerige Diazoniumlösung gibt man zu einer Lösung von 2,2 g Dimethylaminodiphenylaethylen in Eisessig, die man mit festem Natriumacetat versetzt hat. Aus der schnell intensiv grün werdenden Lösung kristallisiert der freie Azokörper in orangegelben Kristallen aus.

Der Azokörper ist unlöslich in Wasser, mit orangegelber Farbe löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Pyridin. In Eisessig löst er sich intensiv grün unter Carbeniumsalzbildung.

Bei vorsichtigem Zusatz von Ueberchlorsäure zur grünen Eisessiglösung fällt das Carbeniumperchlorat sofort kristallin aus. Aus Eisessig kristallisiert es in schönen, metallisch grün glänzenden Nadeln. In Aceton, Dioxan, Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid ist es tiefgrün löslich. In Alkohol bildet sich unter Abspaltung von Säure der orange-gelbe Azokörper zurück. Bei Zusatz von Wasser zur grünen Eisessiglösung fällt ebenfalls der freie Azokörper aus.

### 2. p-Phenitidin —→ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Diazotierung wie beim vorigen Beispiel.

Die Diazoniumlösung wird zu einer Lösung von 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen in verdünnter Salzsäure zugegeben und nach kurzer Zeit die Säure durch Zugabe von Natriumacetat abgestumpft. Die Lösung wird intensiv blau, nach kurzer Zeit scheidet sich das Chlorid des Carbeniumsalzes aus. Durch Auflösen in Methanol, Zugabe von etwas Alkali und Ausfällen mit Wasser wird der freie, rot-orangefarbene Azokörper erhalten.

Unlöslich in Wasser, rot-orange löslich in Alkohol, Benzol, Pyridin. In Eisessig unter Carbeniumsalzbildung grünstichig-blau löslich.

Das Perchlorat des Carbeniumsalzes wird erhalten, wenn man den Azokörper in Eisessig löst und Ueberchlorsäure (70%) bis zum Farbumschlag nach Braun zugibt (Ausschaltung der Auxochrome), und dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, bis zum Wiederauftreten der blauen Farbe. Nach einiger Zeit scheidet sich das Perchlorat in schönen, grünen, stark glänzenden Kristallen aus.

Unlöslich in Wasser und Aether, löslich mit grünstichig-blauer Farbe in Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol.

In essigsaurer Lösung (freier Azokörper + Essigsäure + Wasser) wird Seide und tannierte Baumwolle schön blau gefärbt.

### 3. Kuppelungsversuche mit diazotiertem p-Aminodimethylanilin.

Die Kuppelungsversuche mit Dimethylaminodiphenylaethylen und Tetramethyldiaminodiphenylaethylen führten infolge der geringen Kuppelungsenergie dieses Diazoniumsalzes zu keinem eindeutigen Ergebnis. Das salzsaure Salz des p-Aminodimethylanilins wurde hergestellt durch Vakuumdestillation der käuflich unreinen Base, Lösen des Destillats in Aether und Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff.

### 4. Anilin → Tetramethyldiamino-$\beta$-methylaethylen.

0,93 g Anilin werden in 3 ccm heißem Wasser verrührt und dann mit 2,5 ccm konz. Salzsäure versetzt, dann gibt man etwa 20 g Eis zu und diazotiert mit 3,5 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung.

Nach Beendigung der Diazotierung gießt man in eine Lösung von 2,8 g des Aethylens in einem Gemisch von 25 ccm Wasser und 2,5 ccm konz. Salzsäure. Die Lösung wird sofort tiefgrün. Beim Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat fällt das Carbeniumchlorid als dunkelgrünes kristallines Pulver aus. Das Chlorid löst sich in kaltem Wasser mit tiefblauer Farbe, in der Hitze Hydrolyse unter Abscheidung des orangefarbigen freien Azokörpers. Durch

Zusatz von etwas Säure erfolgt Rückbildung des blauen Carbeniumsalzes. Farbe des Carbeniumsalzes und freien Azokörpers unterscheiden sich nicht wesentlich von demjenigen des Kuppelungsproduktes von Anilin mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen (Diss. B. Cyriax).

5. p-Nitranilin ⟶ Tetramethyldiamino-$\beta$-methylaethylen.

1,4 g des Aethylens werden in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,9 g p-Nitranilin-antidiazotat in Eisessig zusammengegeben. Das Gemisch wird sofort tief dunkelblau. Nach einer Stunde wird das blaue Carbeniumacetat mit konz. Natriumacetatlösung ausgefällt.

Durch Zugabe einer Lösung von Natriumperchlorat in Essigsäure kann aus der ursprünglichen Kuppelungsflüssigkeit das Carbeniumperchlorat als feinkristallines dunkelviolettes Pulver mit goldenem Oberflächenglanz ausgefällt werden.

Durch Auflösen des Acetats in Alkohol und Zugabe von Natronlauge entsteht eine intensiv blaurote Lösung des freien Azofarbstoffs, der sich aus dieser Lösung mit Wasser niederschlagen läßt.

Farbe und Löslichkeitsverhältnisse der Carbeniumsalze und des freien Azokörpers entsprechen fast völlig denjenigen der analogen Verbindungen ohne $\beta$-ständige Methylgruppe.

6. m-Aminophenyl-trimethylammoniumsalz ⟶ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

16,1 g m-Aminophenyl-trimethylammonium - chlorzinkdoppelsalz werden unter schwachem Erwärmen in Wasser gelöst. Nach Zugabe von 30 ccm konz. Salzsäure und Einwerfen von hinreichenden Eisstückchen wird mit einer 20%igen wässerigen Lösung von 3,5 g Natriumnitrit diazotiert.

Die klare, schwach gelbe Diazoniumsalzlösung wird zu einer Lösung von 13,3 g des Aethylens in verdünnte Salzsäure gegossen. Die Kuppelung setzt sehr rasch ein, die Lösung färbt sich tiefbraun. Nach Zugabe von Natriumacetatlösung schlägt die Farbe nach Dunkelblau um und der Farbstoff beginnt sich auszuscheiden. Der

Farbstoff (freier Azokörper) löst sich in Wasser mit roter Farbe. Bei Zugabe von wenig Essigsäure Farbumschlag nach Blau (Carbeniumform). In Benzol und Aether unlöslich.

Auf Seide zieht der Farbstoff weinrot auf als freier Aethylenazokörper. Tanningebeizte Baumwolle färbt er dagegen blau an (Carbeniumform).

7. Phenosafranin ⟶ Dimethylaminodiphenylaethylen.

1,6 g Phenosafranin werden in 75 ccm Eiswasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 1,6 ccm rauchende Salzsäure zugegeben und dann wird mit 0,4 g Natriumnitrit diazotiert. Da das Phenosafranin durch den Salzsäurezusatz zum Teil sich in feiner Verteilung ausscheidet, muß zur Vervollständigung der Diazotierung einige Zeit stehengelassen werden. Die Diazoniumsalzlösung ist tiefdunkelblau.

Zu der Diazoniumlösung wird eine konz. Lösung von 5 g Natriumacetat zugegeben und unmittelbar darauf wird mit einer Lösung von 2,2 g Dimethylaminodiphenylaethylen in der eben hinreichenden Menge Salzsäure gekuppelt. Ein tief violetter Farbstoff fällt aus. Nach dem Stehen über Nacht wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus Methanol kann der Farbstoff kristallin erhalten werden.

Gut löslich in Wasser und in Alkohol mit tief violetter Farbe, unlöslich in Benzol, Aether und Ligroin. Die Ausfärbungen auf Seide und tannierte Baumwolle sind schwarz.

## Saure Farbstoffe.

1. 1-Amino-2,4-dinitrobenzol-6-sulfosäure ⟶ Anisylphenylaethylen.

1,3 g im Achatmörser feinpulverisierte Dinitranilinsulfosäure werden in 20 ccm Eisessig suspendiert und mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Diazotiert wird mit Amylnitrit. Die Schwierigkeit der Diazotierung besteht darin, daß die Diazoniumverbindung sehr schwer löslich ist. Die Mischung erstarrt bald zu einem

Brei, in dem noch undiazotierte Partikelchen vorhanden sind. Nach einiger Zeit ist jedoch die Diazotierung beendet. Durch Zusatz von Aether wird das Diazoniumsalz restlos ausgefällt und dann schnell abgesaugt.

Das Diazoniumsalz wird in eine Lösung von 1,1 g Anisylphenylaethylen in Eisessig eingetragen. Die Kuppelung zu dem intensiv roten Azofarbstoff tritt sofort ein. Nach einiger Zeit wird das Farbsalz mit Aether gefällt und das ölige Produkt in Wasser gelöst. Zu der Lösung wird Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion zugegeben. Mit Kochsalzlösung wird das Natriumsalz des Farbstoffs ausgesalzen.

Intensiv orangefarbiges Pulver, rot-orange löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Die Ausfärbungen sind schon rotbraun.

2. l-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfosäure ⟶ Diveratrylaethylen.

1,1 g p-Nitranilinsulfosäure werden in 20 ccm Eisessig bei Gegenwart von 1 ccm konz. Schwefelsäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge Amylnitrit diazotiert. Nach beendeter Diazotierung fällt man das Diazoniumsalz mit Aether, saugt ab und wäscht mit Aether aus.

Das noch aetherfeuchte Diazoniumsalz wird in eine Eisessiglösung von 1,5 g Diveratrylaethylen eingetragen. Nach 3 Stunden wird der Farbstoff mit Aether gefällt, abfiltriert, in wässeriger Sodalösung gelöst und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Tief orangefarbenes Pulver, löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig in intensiv roter Farbe. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Die Ausfärbungen sind schön weinrot.

Diveratrylaethylen wurde mir von Prof. Dr. Wizinger überlassen (siehe Diss. P. Dreyfuss, Bonn 1933).

3. Sulfanilsäure ⟶ Dimethylaminodiphenylaethylen.

1,73 g Sulfanilsäure werden in 10 ccm Wasser und 0,55 g Soda gelöst, dann werden 2,5 ccm konz. Salzsäure und 3,5 ccm 20%ige

Natriumnitritlösung hinzugefügt. Man gießt das Ganze in eine Lösung von 2,25 g des Aethylens in 25 ccm Wasser und 2,5 ccm konz. Salzsäure. Nach einer Stunde gibt man Natriumacetat im Ueberschuß und läßt über Nacht stehen. Am andern Morgen hat sich der Farbstoff abgeschieden.

Orangerotes Pulver. In Wasser intensiv orange löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In verdünnter Mineralsäure tief violett löslich, läßt sich aus Alkohol gut umkristallisieren.

Die Ausfärbungen auf Wolle sind schön orange.

4. Aminoazobenzoldisulfosäure- —Dimethylaminodiphenylaethylen.

2,8 g Aminoazobenzoldisulfosäure werden mit 1,1 g Soda in 400 ccm Wasser gelöst. Die Lösung muß schwach sodaalkalisch sein. Nach Zugabe von 0,7 g Natriumnitrit wird das 30° warme Gemisch in eine 30° warme Mischung von 0,6 g konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser eingerührt. Die Flüssigkeit färbt sich rot. Man läßt zwei Stunden stehen. Nach dieser Zeit darf keine Aminoazobenzoldisulfosäure mehr nachweisbar sein (eine Tüpfelprobe darf beim Ueberstreichen mit konz. Salzsäure nicht mehr rot werden).

Die Diazoniumsalzlösung wird zu einer Lösung von 2,2 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure gegeben. Nach einer Stunde wird konzentrierte Natriumacetatlösung im Ueberschuß zugefügt und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen ist der Farbstoff sehr feinkörnig ausgefallen. Die Fällung wird durch Zugabe von konz. Kochsalzlösung vervollständigt.

Tief violett-rotes Pulver mit grünem Oberflächenglanz. Löslich in Wasser und in Alkohol mit intensiv blauroter Farbe. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Die Lösung in Eisessig und verdünnten Säuren ist tiefblau (grünstichig).

Die Ausfärbung auf Wolle ist blaurot.

5. 2-Naphtylamin-3,6-disulfosäure- →Dimethylaminodiphenylaethylen.

1,9 g der Sulfosäure werden mit 0,4 g Natriumnitrit nach den Angaben von Möhlau-Bucherer (Farbenchemisches Praktikum) di-

azotiert und die Diazoniumsalzlösung in eine Lösung von 1,1 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure eingegossen. Nach einer Stunde wird die Salzsäure mit überschüssiger Natriumacetatlösung abgestumpft. Nach weiteren 3 Stunden wird der Farbstoff mit konz. Kochsalzlösung niedergeschlagen.

Schwarzviolettes Pulver. In Wasser, Alkohol, bei neutraler oder alkalischer Lösung intensiv rot löslich, auf Säurezusatz erfolgt Farbumschlag nach intensiv rotviolett. In Aether, Benzol, Ligroin unlöslich. Die Ausfärbungen aus saurem Bade sind trüb violett-blau, diejenigen aus sodaalkalischem Bade satt rot. Nach einiger Zeit werden beide Arten von Ausfärbungen unansehnlich violett-rot (partielle Hydrolyse bezw. Carbeniumsalzbildung).

6. 2-Naphtylamin-6,8-disulfosäure —→ Dimethylaminodiphenylaethylen.

3,4 g Amino G-Salz werden in 28 ccm Wasser gelöst und mit 3,5 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung vermischt. Diese Lösung rührt man in gut gekühlte verdünnte Salzsäure ein (2,5 ccm HCl konz. und 42 ccm $H_2O$).

Nach Beendigung der Diazotierung vermischt man mit der Lösung von 2,2 g des Aethylens in 25 ccm Wasser und 2,5 ccm konz. Salzsäure. Sodann wird konzentrierte Natriumacetatlösung im Ueberschuß zugegeben. Nach einiger Zeit scheidet sich der Farbstoff aus. Orangerotes Pulver. In Wasser und Alkohol rot-orange löslich, in Eisessig und verdünnter Mineralsäure rot-violett löslich. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Aus Methanol kann der Farbstoff umkristallisiert werden. Die Ausfärbungen auf Wolle sind orangerot.

7. Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure —→ Dimethylaminodiphenylaethylen.

2,8 g der Naphtylamintrisulfosäure werden in 100 ccm Wasser gelöst und dann 15 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Sodann wird mit 0,4 g Natriumnitrit in 20%iger Lösung diazotiert. In die Diazoniumsalzlösung wird die Lösung von 1,1 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure eingegossen. Nach kurzer Zeit wird mit über-

schüssigem Natriumacetat die Salzsäure abgestumpft. Nach 3 Stunden wird der Farbstoff mit konzentrierter Kochsalzlösung niedergeschlagen. Dunkelviolettes Pulver mit grünem Oberflächenglanz, löslich in Wasser und Alkohol. Die neutralen Lösungen sind violettrot, Säure bewirkt Farbumschlag nach blau. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Die Ausfärbungen sind violettrot. Sie sind jedoch sehr säureempfindlich und werden an der Luft nach einiger Zeit ungleichmäßig violettstichig.

8. H-Säure —→ Dimethylaminodiphenylaethylen.

8,4 g H-Säure werden mit 3 g Soda in Wasser gelöst. Zugegeben wird eine konzentrierte Lösung von 1,4 g Natriumnitrit und das Ganze in ein Gemisch von 25 ccm konz. Salzsäure und 100 g Eis eingerührt.

Nach 20 Minuten wird zu der Diazoniumsalzlösung eine Lösung von 4,4 g Aethylen in verdünnter Salzsäure zugegeben. Nach einer Stunde fügt man überschüssige konzentrierte Natriumacetatlösung hinzu, der Farbstoff scheidet sich als mikrokristallines dunkles Pulver mit grünem Oberflächenglanz aus. Löslich in Wasser und in Alkohol. Bei alkalischer Reaktion sind die Lösungen violett, bei saurer blau. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Die Ausfärbungen auf Seide sind schön violett.

9. 2-Naphtylamin-3,6-disulfosäure —→ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

23 g Sulfosäure werden unter Zusatz der notwendigen Menge Soda in Wasser gelöst, mit der Lösung von 4,1 g Natriumnitrit in Wasser versetzt und unter Zusatz von Eisstückchen in eine Mischung von 50 ccm konz. Salzsäure und 100 g Eis einlaufen gelassen.

Nach beendigter Diazotierung (Prüfung mit Jodkalium-Stärkepapier) wird die Diazoniumsalzlösung zu einer Lösung von 16 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure gegossen. Die Kuppelung erfolgt rasch. Nach Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat scheidet sich der Farbstoff in kleinen, metallischgrün glänzenden Nadeln aus.

Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig mit tief violettblauer Farbe. Die alkalischen Lösungen sind weinrot, bereits bei schwach essigsaurer Reaktion schlägt die Farbe wieder nach blau um. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Die Ausfärbungen auf Wolle ist ein intensiv etwas violettstichiges Blau.

10. Amino-G-Säure ⟶ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

3,15 g Amino-G-Säure werden in 50 ccm Wasser gelöst, dann 4 ccm konz. Salzsäure zugegeben und mit 3,5 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumverbindung scheidet sich größtenteils aus. Unter Rühren wird das Gemisch in eine Lösung von 2,7 g des Aethylens in 2,5 ccm konz. Salzsäure + 25 ccm Wasser eingetragen. Die Kuppelung geht sehr rasch vonstatten. Nach einigen Augenblicken stumpft man die Salzsäure mit Natriumacetatlösung ab, hierbei schlägt die Farbe von Braun über Grün nach intensiv blauviolett um. Der Farbstoff scheidet sich als feinkristallines Pulver mit goldgrünem Oberflächenglanz aus.

In Wasser mäßig löslich mit tiefbrauner Farbe. Löslich in Alkohol und Eisessig mit blauer Farbe. Bei alkalischer Reaktion ist die Lösungsfarbe weinrot.

Die Ausfärbung auf Wolle ist ein leuchtendes, etwas violettstichiges Blau. Mit Rücksicht auf die mäßige Löslichkeit des Farbstoffes in angesäuertem Wasser empfiehlt es sich, die Ausfärbungen auf Wolle nach dem für Alkaliblau üblichen Verfahren vorzunehmen. Die Wolle kommt dunkelweinrot aus der sodaalkalischen Flotte und wird beim Entwickeln mit Säure leuchtend blau.

11. l-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure ⟶ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Man diazotiert eine Lösung von 3,8 g Naphtylamintrisulfosäure in 100 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure mit 3,5 ccm einer 20%igen Lösung von Natriumnitrit bei höchstens 10° C.

Gekuppelt wird mit einer Lösung von 2,7 g des Aethylens in 25 ccm Wasser + 2,5 ccm konz. Salzsäure. Die Lösung färbt sich bald grün. Man versetzt nun mit überschüssigem Natriumacetat.

Nach kurzer Zeit beginnt der Farbstoff sich auszuscheiden. Schwarzviolettes Pulver mit goldiggrünem Oberflächenglanz. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Löslich in Alkohol und Eisessig. Bei alkalischer Reaktion Farbumschlag nach intensiv rot.

Die Ausfärbungen auf Wolle und Seide sind ein reines grünstichiges Blau.

### 12. H-Säure → Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

8,4 g H-Säure werden mit 3 g Soda in wenig Wasser gelöst, mit der konzentrierten Lösung von 1,4 g Natriumnitrit versetzt und das Ganze unter guter Kühlung auf ein Gemisch von 25 ccm Salzsäure + 100 g Eisstückchen gegossen.

Nach beendigter Diazotierung wird die Diazoniumsalzlösung in die eisgekühlte Lösung von 5,4 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure eingerührt. Sodann wird die Säure durch Zugabe von Natriumacetat abgestumpft. Nach 3 Stunden wird der Farbstoff mit Kochsalzlösung ausgesalzen.

In Wasser, Alkohol, Eisessig intensiv violettblau löslich. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Die Ausfärbungen sind schön violettstichig blau.

### 13. Sulfanilsäure → Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,7 g Sulfanilsäure werden unter Zusatz von 0,6 g Soda in 10 ccm Wasser gelöst, mit 2,5 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit 3,5 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung diazotiert.

Die Suspension der Diazosulfanilsäure trägt man in eine Lösung von 2,7 g des Aethylens in 25 Teilen Wasser + 2,5 Teilen konz. Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit beginnt der Farbstoff sich intensiv in stahlblauen Kriställchen auszuscheiden. Nach einer Stunde stumpft man die Säure mit Natriumacetatlösung ab. Nach 3 Stunden wird der ausgeschiedene Farbstoff abgesaugt. Durch Auflösen in der zehnfachen Menge konz. Salzsäure und Ausfällen mit Wasser kann der Farbstoff kristallin erhalten werden.

Schwarzblaues kristallines Pulver mit stahlblauem Oberflächenglanz. Mit tiefblauer Farbe löslich in Alkohol und Eisessig, in Wasser etwas löslich mit roter Farbe (Azoform), leicht löslich in Wasser auf Zusatz von Soda oder Natronlauge. Mit Kochsalzlösung kann das rote Natriumsalz ausgesalzen werden. Beim Ansäuern Farbumschlag nach Blau.

Aus sodaalkalischem Bade zieht der Farbstoff sattrot auf Wolle, mit Säure läßt sich ein schönes Blau entwickeln.

14. Naphtionsäure ⟶ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,1 g Naphtionat werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 0,2 g Natriumnitrit versetzt. Die gut gekühlte Lösung wird in eine eiskalte Mischung von 0,8 g konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser eingerührt. Das Diazoniumsalz fällt in feinen, hellgelben Kristallen aus.

Nach beendigter Diazotierung wird das Gemisch in die eiskalte Lösung von 0,9 g des Aethylens in verdünnter Schwefelsäure eingetragen. Nach 20 Minuten wird die Säure mit Natriumacetat abgestumpft, worauf sich der Farbstoff auszuscheiden beginnt.

Schwarzviolettes Pulver, in Alkohol und Eisessig löslich mit tiefblauer Farbe. In Wasser kaum löslich. Löslich in Soda und Alkali mit tiefroter Farbe. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Zieht aus sodaalkalischem Bade tief weinrot auf Wolle. Mit Säure wird ein schönes, etwas violettstichiges Blau entwickelt.

## Substantive Farbstoffe.

1. Dimethylaminodiphenylaethylen
   Dimethylaminodiphenylaethylen
   } Benzidin.

4,5 g Benzidin werden in 6 ccm 30%iger Salzsäure und 25 ccm Wasser mit 17,5 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung bei 10—12° diazotiert.

Die Diazoniumsalzlösung wird zu einer Eisessiglösung von 11 g des Aethylens gegeben. Das Gemisch wird sofort tiefbraun, dann grün und schließlich blau. Nach einer Stunde gibt man konzentrierte Natriumacetatlösung zu, worauf der Farbstoff sich als dunkelrotes Pulver abzuscheiden beginnt.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich mit roter Farbe in Benzol, Alkohol, Pyridin, mäßig löslich in Aether, leicht löslich in Eisessig mit intensiv blaugrüner Farbe (Carbeniumform).

Der freie Azokörper ist wegen seiner Unlöslichkeit als Pigment zu betrachten. Die blaugrüne Carbeniumsalzform hydrolysiert in Wasser so weitgehend, daß er zum Färben unbrauchbar ist.

2. Tetramethyldiaminodiphenylaethylen
Benzidin.
Tetramethyldiaminodiphenylaethylen

4,5 g Benzidin werden nach den Angaben der vorigen Vorschrift diazotiert.

Man gibt die Diazoniumsalzlösung zu einer Lösung von 13,5 g des Aethylens in 125 ccm Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure. Die Lösung färbt sich bald tief dunkelgrün, nach einer Stunde stumpft man die Säure durch Zugabe von Natriumacetat ab und läßt noch weitere 3 Stunden stehen. Den ausgeschiedenen rohen Farbstoff löst man in Alkohol und gibt Natriumcarbonat hinzu, bis die ursprünglich dunkle Farbe in rein rot umgeschlagen ist. Mit Wasser läßt sich nun der freie Azokörper ausfällen. Schwarzrotes Pulver, unlöslich in Wasser. Mit intensiv blauroter Farbe löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Aether und Ligroin. Mit intensiv blauer Farbe löslich in Eisessig.

Der freie Azokörper ist wegen der Unlöslichkeit unter die Pigmente zu rechnen. Aus essigsaurem Bade kann die Carbeniumsalzform als basischer Farbstoff mit blauer Farbe auf Seide aufgefärbt werden. Die Färbungen sind jedoch seifenempfindlich.

3. Dimethylaminodiphenylaethylen
Dimethylaminodiphenylaethylen
Benzidin-
disulfosäure.

9 g Benzidindisulfosäure werden mit 100 ccm Wasser + 5 g Natriumcarbonat in Lösung gebracht und hierzu 4 g Natriumnitrit in 20%iger Lösung zugegeben. Das Ganze wird in ein Gemisch von 50 ccm konz. Salzsäure und 100 g Eis verrührt.

Nach Beendigung der Diazotierung wird das Gemisch in eine Lösung von 12 g Aethylen in verdünnter Salzsäure eingerührt. Nach einer halben Stunde wird die Salzsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Der Farbstoff scheidet sich allmählich als dunkles Pulver ab. Nach dem Stehen über Nacht wird abgesaugt, das dunkle Pulver unter Natriumcarbonatzusatz in Wasser gelöst und der Farbstoff mit konz. Kochsalzlösung ausgesalzen.

Schwarzrotes Pulver. In Wasser und Alkohol mit gelbroter Farbe löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In Eisessig grünstichig blau löslich.

Färbt die Pflanzenfaser (Baumwolle und Celluloseseide) in sodaalkalischem Glaubersalzbade blaustichig rot an.

4. Dimethylaminodiphenylaethylen
Dimethylaminodiphenylaethylen
Diaminostilbendisulfosäure.

3,7 g Diaminostilbendisulfosäure werden in 10 ccm Wasser unter Zugabe von 1,1 g Soda gelöst, dann werden 5 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Bei 5—15° C wird mit 7 ccm einer 20%igen Lösung von Natriumnitrat diazotiert.

Nach beendigter Diazotierung wird mit der Lösung von 4,5 g des Aethylens in 50 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure zusammengegeben. Die Lösung wird langsam grünblau und das Kuppelungsprodukt beginnt sich abzuscheiden. Nach dem Stehen über Nacht wird abgesaugt und der Niederschlag mit Soda in Lösung gebracht. Aus der tiefroten Lösung wird der Farbstoff mit Kochsalzlösung ausgesalzen.

Tief dunkelrotes Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol mit tiefroter Farbe, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In Eisessig blaugrün löslich. Zieht aus sodaalkalischem Glaubersalz rotviolett auf Baumwolle und Kunstseide.

5. Tetramethyldiaminodiphenylaethylen
Tetramethyldiaminodiphenylaethylen } Benzidindisulfosäure.

9 g Benzidindisulfosäure werden, wie bei Farbstoff Nr. 3 angegeben, diazotiert.

Das Diazotierungsgemisch wird in die verdünnte salzsaure Lösung von 14 g des Aethylens eingerührt. Die Kuppelung setzt sofort ein, nach einer Viertelstunde wird die Salzsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Das Kuppelungsprodukt scheidet sich als schwarzes Pulver aus. Nach 2 Stunden wird abgesaugt und dann das Produkt mit Soda in Lösung gebracht. Aus der tiefbraunen Lösung wird der Farbstoff ausgesalzen.

Fast schwarzes Pulver. In Wasser und Alkohol tiefbraun löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In Eisessig tiefblaue Lösung (inneres Carbeniumsalz).

Zieht aus sodaalkalischem Glaubersalzbad tiefrot auf Baumwolle und Kunstseide. Der Farbstoff läßt sich auch unter den für Alkaliblau üblichen Bedingungen auf Wolle anfärben. Die Wolle kommt tiefrot aus der sodaalkalischen Flotte und wird beim Entwickeln mit Schwefelsäure rein blau.

6. Tetramethyldiaminodiphenylaethylen
Tetramethyldiaminodiphenylaethylen } Diaminostilbendisulfosäure.

3,7 g Diaminostilbendisulfosäure werden, wie bei Farbstoff Nr. 4 angegeben, diazotiert.

Das Diazotierungsgemisch wird zu einer Lösung von 5,4 g des Aethylens in 50 ccm Wasser + 5 ccm konz. Salzsäure zusammengegeben. Die Kuppelung geht rasch vor sich. Nach 20 Minuten wird die Salzsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Der Farbstoff scheidet sich als schwarzes Pulver mit rotem Oberflächenglanz aus

(inneres Carbeniumsalz). Nach 2 Stunden wird abgesaugt und das Produkt in verdünnter Sodalösung aufgenommen. Durch Zusatz von konz. Kochsalzlösung wird der Farbstoff ausgesalzen.

Schwarzrotes Pulver. In Wasser und Alkohol tiefrot löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In Eisessig grünblaue Lösung (inneres Carbeniumsalz).

Zieht mit blauvioletter Farbe aus sodaalkalischem Glaubersalzbade auf Baumwolle und Kunstseide. Wolle kann auch nach dem für Alkaliblau üblichen Verfahren angefärbt werden. Die Ausfärbung aus der sodaalkalischen Flotte ist violettrot, sie wird beim Entwickeln mit Schwefelsäure schön blau.

7. Tetramethyldiaminodiphenylaethylen
H-Säure
Benzidin

1,8 g Benzidin werden in 10 ccm Wasser + 2,3 ccm 30%iger Salzsäure in der Hitze gelöst. Bei 70° kühlt man durch Einwerfen von Eis ab, gibt nochmals 2,3 ccm Salzsäure hinzu und diazotiert mit der 20%igen Lösung von 1,4 g Natriumnitrit.

Nach beendeter Diazotierung gießt man in eine Lösung von H-Säure in 100 ccm Wasser + 5 g Soda. Ein dunkler Farbstoff fällt in kurzer Zeit aus.

Nach einigem Stehen gibt man das sodaalkalische Kuppelungsgemisch in eine Lösung von 2,7 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure. Die Flüssigkeit muß nach dem Aufhören der $CO_2$-Entwicklung deutlich sauer sein. Der Farbstoff scheidet sich als dunkles Pulver ab. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Dunkles Pulver, in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich. Auf Zusatz von Eisessig wird die Lösung violettstichig blau. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Die alkalische Lösung ist violett.

Färbt Baumwolle und Kunstseide aus sodaalkalischem Glaubersalzbade schön blau an.

## Beizenfarbstoffe.

### 1. Aminosalizylsäure → Tetramethyldiamino-diphenylaethylen.

1,5 g Aminosalizylsäure werden in Eisessig gelöst und mit 1,2 g Amylnitrit unter Kühlung bei Gegenwart von wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure diazotiert. Das Diazoniumsalz wurde mit Aether ausgefällt.

Das noch aetherfeuchte Diazoniumsalz wird in Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 2,7 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure zur Kuppelung gebracht. Nach 20 Minuten wird die Salzsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Nach einiger Zeit beginnt der Farbstoff sich auszuscheiden.

Das dunkle Pulver (Carbeniumform) kann durch Umkristallisieren aus Eisessig in grünglänzenden Kristallen erhalten werden.

Zur Ueberführung in das Natriumsalz wird das Produkt mit Soda in Lösung gebracht und durch Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung das Natriumsalz abgeschieden.

Gelbrotes Pulver mit grünem Oberflächenglanz. In Wasser und Alkohol mit gelbroter Farbe löslich, auf Zugabe von Eisessig Farbumschlag nach intensiv dunkelblau. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Zieht aus sodaalkalischem Bade schön orange auf Wolle. Mit Schwefelsäure läßt sich ein schönes Blau entwickeln. Beim Nachbehandeln mit Kupfersulfat und Natriumacetat wird die in sodaalkalischer Flotte erhaltene Ausfärbung zu Braun entwickelt. Mit Aluminiumacetat entsteht ein Braunorange, mit Chromfluorid ein Rotorange.

### 2. o-Aminophenol → Tetramethyldiamino-diphenylaethylen.

Man löst 6 g o-Aminophenol in der genügenden Menge verdünnter Salzsäure und diazotiert unter guter Kühlung mit Eis und einer 20%igen Lösung von 0,4 g Natriumnitrit.

Nach beendeter Diazotierung kuppelt man mit einer verdünnten salzsauren Lösung von 13 g des Aethylens. Nach kurzer Zeit

stumpft man die Salzsäure mit Natriumacetat ab. Die Lösung färbt sich rasch grün und erstarrt bald zu einer dicken, grünen Suspension des Kuppelungsproduktes. Nach einer Stunde wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Braunes Pulver mit intensiv grüner Farbe, löslich in Wasser, Eisessig und Methanol. Auf Zusatz von Alkali schlägt die Farbe der Methanollösung nach orangerot um (freier Azokörper).

Aus der dunkelgrünen essigsauren Flotte zieht auf Wolle der freie orangerote Azokörper. Mit Kupfersalzen (Kupfersulfat, Tetramincuprisulfat, Kupferacetat) wird die orangerote Ausfärbung schieferblau. Beim Nachbehandeln mit Chromiesalz kein auffälliger Farbumschlag. Beim Nachbehandeln mit Metachrombeize entsteht ein schönes Oliv. Aus essigsaurem Bade zieht der Farbstoff in sehr schönen, rein grünen Tönen auf tannierte Baumwolle.

3. Pikraminsäure ⟶ Dimethylaminodiphenylaethylen.

5 g Pikraminsäure werden in warmem Wasser fein verteilt. Durch Einwerfen von Eisstückchen wird die warme Suspension auf $0^0$ abgekühlt und mit 40 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Sodann wird mit einer 20%igen Lösung von 2 g Natriumnitrit diazotiert. Die braune Suspension wird durch Ausscheiden des Diazoniumsalzes hellgelb.

Nach beendigter Diazotierung wird eine Eisessiglösung von 5,5 g des Aethylens zugegeben. Das Gemisch färbt sich schnell tief orange. Auf Zusatz von überschüssigem Natriumacetat schlägt die Farbe nach dunkel graugrün um und der Farbstoff scheidet sich feinkörnig ab. Nach dem Absaugen wird auf Ton getrocknet.

Schwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Pyridin mit karminroter Farbe. In Eisessig tief violett löslich (Carbeniumsalz). Mit Natriumkarbonat Bildung des roten Natriumsalzes. In Aether und Benzol mäßig löslich mit karminroter Farbe.

Aus sodaalkalischem Bade läßt sich Wolle bräunlich-lila anfärben. Mit Kupfersalzen (Kupfersulfat, Tetramincuprisulfat, Kupferacetat) schlägt die Färbung rasch nach Blau um. Auch Chromiesalze entwickeln ein Blau, das etwas rotstichiger ist als das mit Kupfer-

salzen erhaltene. Nachbehandlung mit Metachrombeize erzeugt ein ziemlich reines Grün.

4. Pikraminsäure → Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

5 g Pikraminsäure werden, wie bei Farbstoff Nr. 3 angegeben, diazotiert.

Das Diazotierungsgemisch wird in eine Lösung von 7 g des Aethylens eingerührt. Die Mischung wird sofort braun, beim Abstumpfen der Salzsäure durch überschüssiges Natriumacetat findet Farbumschlag nach dunkelblau statt und das Kuppelungsprodukt scheidet sich aus. Nach einer Stunde wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Dunkelblaues Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich mit blauer Farbe in Methanol, dunkelviolett in Eisessig und blaurot in wässeriger Sodalösung.

Wolle wird aus sodaalkalischem Bade rotviolett angefärbt. Nachbehandeln mit Cuprisalzen (Kupfersulfat usw.) führt zu grauviolett, Chromiesalze bewirken keine auffällige Farbänderung. Mit Metachrombeize entwickelt sich ein Grünoliv.

---

Es ist mir angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Robert Wizinger, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, für die rege Förderung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Herzlichen Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. W. Dilthey für die Übernahme der Berichterstattung.

## Lebenslauf.

Ich, Karl R i e m e r, bin geboren am 10. Juli 1906 in London, England, als Sohn des Kampferfabrikanten Hugo Riemer und dessen Ehefrau Anna geb. Timme. Ich bin deutscher Staatsangehörigkeit, evangelischer Konfession und bin arischer Abstammung. Ich besuchte zuerst die Volksschule in London. 1914 mußten meine Eltern als Deutsche nach U.S.A. flüchten, wo ich auf der „Bethel Center School" die Berechtigung zum Besuch der amerikanischen „High School" erwarb. 1920 kam ich nach Bonn und trat in die Untertertia der Oberrealschule ein und blieb an dieser Anstalt bis zur Reifeprüfung im Jahre 1926. Vom Sommersemester 1926 ab studierte ich Chemie an der Universität Bonn. Meine Doktorarbeit begann ich im Wintersemester 1933 und beendete sie im Sommersemester 1934. Aus finanziellen Gründen war ich gezwungen, nach Abschluß des praktischen Teils meiner Arbeit eine Stellung anzunehmen, die ich in Holland fand. Am 7. Oktober 1938 bestand ich die mündiche Prüfung.